

6.

CECHY FIZYKOCHEMICZNE OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH

Jednym z celów cząstkowych badań było określenie stopnia zanieczyszczenia wody z opadów atmosferycznych związkami biogennymi, określenie ich dynamiki stężeń w różnych skalach czasowych w odniesieniu do szeroko rozumianych warunków meteorologicznych, wraz z identyfikacją czynników formujących skład chemiczny opadów.

W próbkach wody z opadów atmosferycznych oznaczono: mineralne formy azotu (NH_4^+ , NO_2^- i NO_3^-) i ortofosforany (PO_4^{3-}). W celu poszerzenia interpretacji oznaczono: pH, przewodność i pozostałe makroelementy według metodyki podanej w tabeli 2.1 (zob. rozdz. 2).

Próby wody z opadu pobierano synchronicznie zarówno z opadu całkowitego (sumy 14-dniowe i dobowe), jak i z opadu mokrego (sumy 14-dniowe i dobowe) oraz z godzinnych sum cząstkowych opadu mokrego. Szczegółowy opis sposobu poboru prób wody opadowej zamieszczono w rozdziale 2.1. W czasie badań przeprowadzonych od 1 lipca 2002 r. do 31 października 2004 r. pobrano ponad 2200 prób wody z różnego rodzaju opadów, w których wykonano ponad 14 tys. oznaczeń chemicznych (tab. 6.1).

Ze względu na brak ustawowej klasyfikacji odnoszącej się do jakości wód opadowych, oceny stopnia ich zanieczyszczenia dokonano w odniesieniu do stosowanej w Polsce, w Austrii i w Niemczech (tab. 6.2) klasyfikacji W. Jansena (Jansen i in. 1998).

Tabela 6.1. Liczba wykonanych analiz w odniesieniu do różnych sposobów poboru prób wody z opadu atmosferycznego

Table 6.1. Number of analyses of various precipitation sampling methods

Sposób poboru opadu atmosferycznego		Liczba prób (n)	Liczba oznaczeń cech fizykochemicznych				Powierzchnia wlotowa receptorów
			Odczyn i przewodność (SEC)	Związki biogenne	Makroelementy	Suma oznaczeń	
				NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻		
Opad całkowity	Suma 14-dniowa	61 ¹	122	235 ³	389	744	1000 cm ²
	Suma dobowa	402 (847) ²	387 ⁴ (1693)	621 ⁵	1976	4290	3 · 1000 cm ²
	Suma dobowa (dodatkowy receptor)	102	204	oznaczenia jonów zostały wliczone do sum dobowych (powyżej)		204	5000 cm ²
Opad mokry	Suma 14-dniowa	42 ⁶	84	161	262	507	10000 cm ² (kolektor)
	Suma dobowa	254	508	364	1416	2228	
	Sumy godzinne (cząstkowe) opadu	983 (255 opady)	1960	755	3634	6349	
Ogółem:		2289	4571	2136	7677	14384	

¹ W czasie badań monitorowano 62 (14-dniowe) okresy, jednak od 19 VIII do 2 IX 2002 r. nie było opadów oraz od 1 IX 2004 r. do 14 IX 2004 r. wystąpił jeden opad (0,2 mm) – zbyt mała objętość wody nie pozwoliła na wykonanie oznaczeń związków biogenych, oznaczono jedynie pH i SEC.

² W czasie zimy pobierano ze względów technicznych (wytapianie śniegu) tylko do jednego receptora próby wody z opadów śniegu, dlatego z 387 sum dobowych (z 402 opadów dobowych w 15 nie wykonano oznaczeń, zbyt mała objętość opadu) pobrano 847 próby wody opadowej (teoretycznie 1206).

³ W przypadku, gdy objętość wody była mała po pomiarze pH i SEC oznaczano związki biogenne (sumy 14-dniowe).

⁴ W przypadku opadów z sum dobowych oznaczano z reguły pH, SEC i makroelementy.

⁵ W przypadków opadów dobowych, ze względu na koszty związki biogenne zostały oznaczone (> 62%) pobranej objętości wody opadowej, natomiast pozostałe cechy fizykochemiczne >92% (wyjątek HCO₃⁻ 51%).

⁶ Kolektor z przyczyn technicznych nie działał w zimie 2002/2003 r.

6.1. Średni¹ skład chemiczny wód z 14-dniowych sum opadu całkowitego

W odniesieniu do całego okresu badań wody z opadów całkowitych charakteryzowały się według klasyfikacji W. Jansena i in. (1988) lekko obniżoną kwasowością i znacznie podwyższoną przewodnością (tab. 6.3).

¹ Średnia ważona (wagą były 14-dniowe lub dobowe sumy opadów).

Tabela 6.2. Klasyfikacja wód opadowych według W. Jansena i in. (1998)
 Table 6.2. Classification of precipitation water according to W. Jansen et al. (1998)

Kwasowość		Przewodność		ocena	Jony									
					ocena	[μS·cm ⁻¹]	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	[mg·dm ⁻³]			Cl ⁻	Na ⁺
										SO ₄ ²⁻				
ocena	(pH)	ocena	[μS·cm ⁻¹]		nieznaczące	0,0-1,0	0,00-0,01	0,0-2,0	0,0-2,0	0,0-1,0	0,0-1,0			
lekko podwyższona	6,1-6,5	nieznaczące	<15	nieznaczące	0,0-1,0	0,00-0,01	0,0-2,0	0,0-2,0	0,0-1,0	0,0-1,0				
normalna	5,1-6,1	lekko podwyższone	15-30	lekko podwyższone	1,0-2,0	0,01-0,03	2,0-4,0	2,0-4,0	1,0-3,0	1,0-2,0				
lekko obniżona	4,6-5,1	znacznie podwyższone	30-45	podwyższone	2,0-3,0	0,03-0,05	4,0-6,0	4,0-6,0	3,0-5,0	2,0-3,0				
znacznie obniżona	4,1-4,6	mocno podwyższone	45-60	mocno podwyższone	3,0-4,0	0,05-0,08	6,0-8,0	6,0-8,0	5,0-8,0	3,0-4,0				
silnie obniżona	<4,1	bardzo podwyższone	>60	bardzo podwyższone	>4,0	>0,08	>8,0	>8,0	>8,0	>4,0				

Tabela 6.3. Skład chemiczny wód z sum opadu 14-dniowego
Table 6.3. Fortnightly precipitation water chemistry

Parametr	Liczba prób (n)	Średnia ważona	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Kwartył dolny	Kwartył górny	Percentyl 10	Percentyl 90	Amplituda	Rozstęp kwartyłowy	Odczylenie standardowe	Współczynnik zmienności (C _v)
pH	61	4,68	4,65	4,67	4,12	6,76	4,45	5,31	4,33	5,95	2,64	0,86	0,63	0,14
SEC	61	32,68	49,40	37,46	11,28	251,17	27,91	51,40	22,03	80,20	239,89	23,49	43,94	0,89
NH ₄ ⁺	59	1,57	2,37	1,50	0,54	18,60	1,13	2,23	0,84	4,00	18,06	1,10	2,98	1,26
NO ₂ ⁻	60	0,040	0,050	0,037	0,015	0,263	0,027	0,056	0,015	0,097	0,248	0,029	0,045	0,89
NO ₃ ⁻	60	4,14	5,56	4,80	0,75	24,40	3,06	6,60	1,25	9,19	23,65	3,54	4,26	0,77
PO ₄ ³⁻	60	0,097	0,151	0,045	0,045	2,20	0,045	0,105	0,045	0,245	2,155	0,060	0,382	2,53
SO ₄ ²⁻	60	4,63	6,79	4,79	1,56	43,39	3,59	7,49	2,84	14,06	41,83	3,89	6,30	0,93
Cl ⁻	60	1,04	1,76	1,00	0,26	13,42	0,65	2,20	0,43	3,53	13,16	1,54	2,08	1,18
HCO ₃ ⁻	32	1,14	1,82	1,09	0,22	10,74	0,64	2,29	0,43	3,78	10,52	1,65	2,09	1,15
Ca ²⁺	61	1,03	1,60	1,07	0,31	10,15	0,76	1,58	0,61	2,54	9,83	0,82	1,79	1,12
Na ⁺	61	0,44	0,66	0,46	0,08	4,42	0,34	0,77	0,27	1,02	4,34	0,43	0,63	0,95
K ⁺	61	0,31	0,58	0,26	0,08	11,86	0,20	0,38	0,16	0,65	11,79	0,19	1,58	2,72
Mg ²⁺	61	0,26	0,34	0,27	0,08	1,14	0,20	0,42	0,15	0,54	1,07	0,22	0,22	0,65

Wody opadowe miały średnio: nieznaczne (Na^+), lekko podwyższone (NH_4^+ , Cl^-) oraz podwyższone stężenie NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Spośród kationów najwyższym średnim stężeniem odznaczały się: NH_4^+ , a następnie $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ i Mg^{2+} , a spośród anionów: SO_4^{2-} , a następnie $\text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-}$ i NO_2^- . Największy udział w formowaniu składu chemicznego opadu w jednostkach równoważnikowych miały wśród kationów: NH_4^+ i Ca^{2+} , a wśród anionów: SO_4^{2-} i NO_3^- .

Największą dynamiką zmian, wyrażoną współczynnikiem zmienności stężeń (C_v) miały wśród związków biogennych PO_4^{3-} ($C_v=2,53$), a najmniejszą – NO_3^- ($C_v=0,77$). Wśród pozostałych jonów wyróżniał się K^+ , którego dynamika zmian stężeń była największa spośród wszystkich analizowanych jonów ($C_v=2,72$).

6.2. Sezonowość składu chemicznego opadu

6.2.1. Odczyn (pH) i przewodność

Średni odczyn wód opadowych pH wynosił 4,68 i zmieniał się od 4,12 do 6,76. Wszystkie opady miały odczyn kwaśny, w tym aż w 78% opadów miało $\text{pH} < 5,5$. W półroczach zimowych (XI-IV) zakwaszenie było wyższe (pH 4,45) niż w półroczach letnich (V-X) (pH 4,81). Najwyższe zakwaszenie było w zimie, a najniższe – w lecie. Najwyższe miesięczne zakwaszenie zanotowano w lutym, a najniższe w lipcu (tab. 6.3, ryc. 6.1).

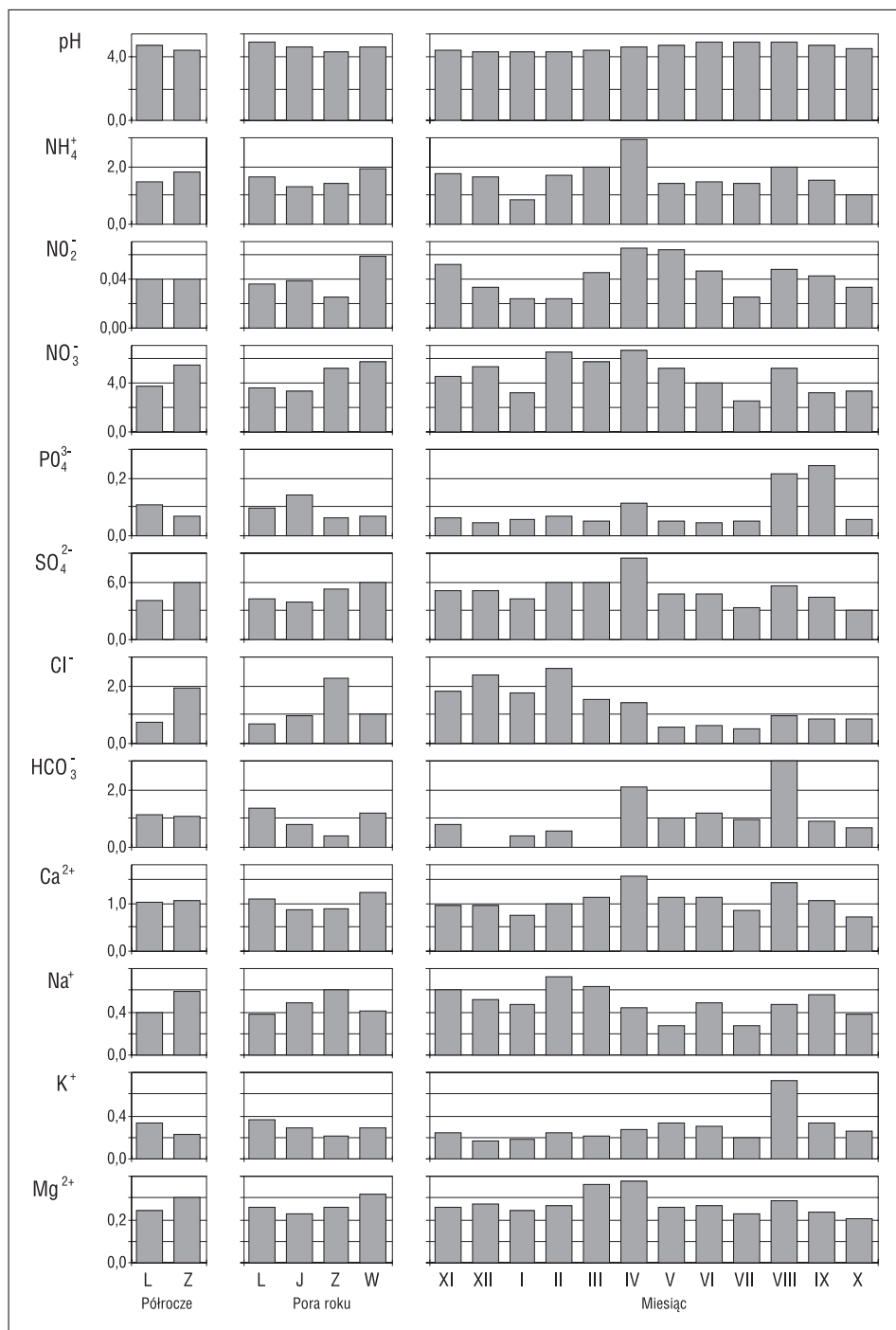
Średnia przewodność wód opadowych wyniosła $32,68 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i zmieniała się od 11,28 do $251,17 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. W półroczach zimowych przewodność była wyższa ($46,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) niż w półroczach letnich ($27,7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Najwyższą przewodność występowała w zimie, a najniższa w lecie. Najwyższą miesięczną przewodność zanotowano w kwietniu, a najmniejszą w lipcu.

6.2.2. Związki biogenne

Średnie stężenie NH_4^+ w opadach wyniosło $1,57 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i zmieniało się w zakresie od 0,54 do $18,60 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. W półroczach zimowych stężenie było znacznie wyższe ($1,82 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) niż w półroczach letnich ($1,48 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Najwyższe średnie stężenie NH_4^+ występowało na wiosnę, a najniższe w jesieni. Najwyższe średnie miesięczne stężenie NH_4^+ zanotowano w kwietniu, a najniższe – w styczniu (tab. 6.3, ryc. 6.1).

Średnie stężenie NO_2^- w opadach wyniosło $0,04 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i zmieniało się w zakresie od 0,015 do $0,263 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. W półroczach letnim i zimowym jego stężenie było podobne. Najwyższe średnie stężenie NO_2^- występowało na wiosnę, zdecydowanie niższe – w lecie i w jesieni, a najniższe – w zimie. Najwyższe średnie miesięczne stężenie zanotowano w kwietniu, podobne w maju, a najniższe – w styczniu i podobne w lutym.

Średnie stężenie NO_3^- w opadach wyniosło $4,14 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i zmieniało się w zakresie od 0,75 do $24,4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. W półroczach zimowych jego stężenie było znacznie wyższe ($5,46 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) niż w półroczach letnich ($3,66 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Najwyższe średnie stężenie NO_3^- występowało na wiosnę, nieco niższe w zimie, zdecydowanie niższe – w lecie i najniższe – w jesieni. Najwyższe średnie miesięczne stężenie zanotowano w kwietniu, nieco niższe w lutym, a najniższe – w lipcu.



Średnie stężenie PO_4^{3-} w opadach wyniosło $0,097 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i zmieniało się w zakresie od $0,045$ do $2,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W półroczach letnich jego stężenie było znacznie wyższe ($0,108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) niż w półroczach zimowych ($0,067 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Najwyższe średnie stężenie PO_4^{3-} występowało w jesieni, a zdecydowanie niższe w zimie i na wiosnę. Najwyższe średnie miesięczne stężenie zanotowano we wrześniu, nieco niższe w sierpniu, zdecydowanie niższe w kwietniu, a najniższe – w czerwcu.

6.2.3. Makroelementy

Średnie stężenie SO_4^{2-} w opadach wyniosło $4,63 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i zmieniało się w zakresie od $1,56$ do $43,39 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W półroczach zimowych stężenie SO_4^{2-} było wyższe niż w półroczach letnich. Wysokie średnie stężenie SO_4^{2-} występowało na wiosnę, a najniższe – w jesieni. Najwyższe średnie miesięczne stężenie zanotowano w kwietniu, a najniższe – w lipcu (tab. 6.3, ryc. 6.1).

Średnie stężenie Cl^- w opadach wyniosło $1,04 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i zmieniało się w zakresie od $0,26$ do $13,42 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W półroczach zimowych stężenie Cl^- było dwukrotnie wyższe niż w półroczach letnich. Najwyższe średnie Cl^- występowało w zimie, dwukrotnie niższe – na wiosnę i w jesieni, a najniższe – w lecie. Najwyższe średnie miesięczne stężenie zanotowano w lutym, a zdecydowanie niższe – w lipcu, maju i w czerwcu.

Średnie stężenie HCO_3^- w opadach wyniosło $1,14 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i zmieniało się w zakresie od $0,22$ do $10,74 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W półroczach letnich i zimowych stężenie HCO_3^- było podobne. Najwyższe średnie stężenie HCO_3^- występowało w lecie, a najniższe w zimie. Najwyższe średnie miesięczne stężenie zanotowano w sierpniu, a ze względu na metodykę oznaczenia ($\text{pH} < 4,4$) HCO_3^- nie oznaczono go w marcu i grudniu.

Średnie stężenie Ca^{2+} wyniosło $1,03 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i zmieniało się w zakresie od $0,31$ do $10,15 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W półroczach letnich i zimowych stężenie były podobne. Najwyższe stężenie Ca^{2+} było na wiosnę, nieco niższe w lecie, a najniższe – w jesieni i w zimie. Najwyższe średnie stężenie miesięczne notowano w kwietniu, nieco niższe w sierpniu, a najniższe w październiku.

Średnie stężenie Na^+ było nieznaczne i wyniosło $0,44 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zmieniało się w zakresie od $0,08$ do $4,42 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W półroczach zimowych stężenie było zdecydowanie wyższe niż w półroczach letnich. Najwyższe stężenie Na^+ występowało w zimie, niższe w jesieni i jeszcze niższe – w lecie i na wiosnę. Najwyższe jego średnie miesięczne stężenie było w lutym, a najniższe – w lipcu i w maju.

Średnie stężenie K^+ w opadach wyniosło $0,31 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i zmieniało się od $0,08$ do $11,86 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W półroczach letnich stężenie było wyższe niż w półroczach zimowych. Najwyższe stężenie K^+ było w lecie, a najniższe – w zimie. Najwyższe średnie miesięczne stężenie K^+ było w sierpniu, a najniższe w grudniu; w pozostałych miesiącach stężenie potasu miało podobny przebieg.

Rycina 6.1. Średni odczyn (pH) oraz stężenie związków biogennych i makroelementów [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] w półroczach, porach roku i miesiącach

Figure 6.1. Average pH, biogenic compounds and macroelements concentration [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] in half-year periods, seasons and months

Tabela 6.4. Macierz korelacji pomiędzy zmiennymi meteorologicznymi a cechami fizykochemicznymi opadu (zamieszczone współczynniki korelacji są istotne na poziomie $p < 0,05$. Puste pola oznaczają współczynniki korelacji nieistotne na poziomie istotności 5%)

Table 6.4. Matrix of correlations between meteorological variables and physico-chemical properties of precipitation (correlation coefficients significant at $p < 0,05$; empty fields correspond to insignificant correlation values

at the significant level of 5%)

at the significant level of 5%)

	T_p	W_v	N_w	P_{pw}	W_{wz}	U_{rz}	Op.	pH	SEC	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Cl^-	HCO_3^-	Ca^{2+}	Na^+	K^+	Mg^{2+}
T_p																				
W_v	-0,39																			
N_w	0,90	-0,39																		
P_{pw}	0,99	-0,40	0,84																	
W_{wz}	-0,44		-0,67	-0,29																
U_{rz}	0,76	-0,38	0,80	0,68	-0,66															
Op.	0,27			0,32																
pH	0,59		0,67	0,52	-0,58	0,57														
SEC	-0,34			-0,41			-0,76													
NH_4^+					-0,34		-0,62	0,28	0,85											
NO_2^-			0,39		-0,55	0,31	-0,35	0,52	0,38	0,53										
NO_3^-	-0,26			-0,32			-0,51	0,77	0,71	0,36										
PO_4^{3-}			0,28		-0,40		-0,30	0,54	0,38	0,47	0,41									
SO_4^{2-}					-0,25		-0,68		0,92	0,90	0,49	0,67	0,49							
Cl^-	-0,59	0,29	-0,46	-0,61		-0,37	-0,63		0,88	0,58		0,60		0,70						
HCO_3^-	0,51		0,62	0,40	-0,58	0,62	-0,56	0,85	0,44	0,50	0,59		0,62	0,50						
Ca^{2+}			0,35		-0,45	0,33	-0,65	0,49	0,66	0,72	0,63	0,43	0,35	0,75	0,36	0,66				
Na^+	-0,35			-0,39			-0,67		0,74	0,60	0,37	0,50	0,29	0,63	0,71	0,61				
K^+	0,25		0,40		-0,45	0,39	-0,55	0,54	0,62	0,67	0,58	0,41	0,69	0,69	0,37	0,65	0,77	0,59		
Mg^{2+}			0,26		-0,49		-0,52	0,46	0,54	0,47	0,67	0,36	0,38	0,57	0,30	0,56	0,78	0,55	0,64	

Średnie stężenie Mg^{2+} wyniosło $0,26 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i zmieniało się w zakresie od $0,08$ do $1,14 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W półroczach zimowych stężenie było wyższe niż w letnich. Najwyższe stężenie Mg^{2+} występowało na wiosnę, a najniższe – w jesieni. Najwyższe średnie miesięczne stężenie było w kwietniu, podobne w marcu, a najniższe – w październiku.

6.3. Związek cech fizykochemicznych wód opadowych z warunkami meteorologicznymi

6.3.1. Ocena związku na podstawie analizy korelacyjnej

Do określenia związku między składem chemicznym wód opadowych a warunkami meteorologicznymi wykorzystano wszystkie cechy fizykochemiczne oznaczane w wodach opadowych (sumy 14-dniowe, opad całkowity) oraz średnie 14-dniowe wartości parametrów meteorologicznych (temperaturę powietrza T_p , wilgotność względną powietrza W_{wz} , prędkość wiatru W_v , usłonecznienie rzeczywiste U_{rz} , prężność pary wodnej P_{pw} i niedosyt wilgotności N_w) i sumy opadów Op . Macierz korelacji² przedstawia wszystkie

istotne związki korelacyjne (tab. 6.4).

Tabela 6.5. Skala siły współzależności w analizie korelacyjnej (Stanisz 1998)

Table 6.5. Scale of mutual dependence in correlation analysis (Stanisz 1998)

Siła współzależności	
Zmienne nieskorelowane	$r=0$
Korelacja nikła	$0 < r < 0,1$
Korelacja słaba	$0,1 \leq r < 0,3$
Korelacja przeciętna	$0,3 \leq r < 0,5$
Korelacja wysoka	$0,5 \leq r < 0,7$
Korelacja bardzo wysoka	$0,7 \leq r < 0,9$
Korelacja prawie pełna	$0,9 \leq r < 1,0$

Spośród zmiennych meteorologii-cznych tylko wysokość sumy opadów była istotnie, przeciętnie³ wysoko i bardzo wysoko skorelowana ze wszystkimi cechami fizykochemicznymi opadów za wyjątkiem pH (tab. 6.5).

Generalnie, im mniejsza dobową suma opadów tym wyższe wartości przewodności, stężenia związków biogennych i pozostałych makroelementów. Pozostałe zmienne meteorologiczne posiadały istotne korelacje tylko z niektórymi cechami fizykochemicznymi wody.

Odczyn wód opadowych był dodatnio, wysoko skorelowany z niedosytem wilgotności powietrza, temperaturą powietrza, usłonecznieniem rzeczywistym, prężnością pary wodnej, a ujemnie – tylko z wilgotnością względną powietrza. Spośród związków biogennych odczyn był wysoko dodatnio skorelowany ze stężeniem PO_4^{3-} i NO_2^- , a słabo dodatnio – z NH_4^+ .

Przewodność miała ujemną, bardzo wysoką korelację z sumą opadów i ujemną, przeciętną korelację z prężnością pary wodnej i temperaturą powietrza. Spośród związków biogennych, dodatnio bardzo wysoko skorelowane z przewodnością było stężenie NH_4^+ i NO_3^- oraz przeciętnie – PO_4^{3-} i NO_2^- . W przypadku makroelementów stwierdzono

² Braki danych usuwano parami.

³ Siłę współzależności związku oceniano według A. Stanisza (1998).

dotadnią, prawie pełną korelację przewodności ze stężeniem SO_4^{2-} , a wszystkie pozostałe makroelementy, miały dodatnie istotne korelacje.

Stężenie związków biogennych było w większości ujemnie skorelowane ze zmiennymi meteorologicznymi. Wysokie ujemne związki występowały pomiędzy stężeniem NH_4^+ a sumą opadów oraz pomiędzy wilgotnością względną powietrza a stężeniem NO_2^- . Dodatnie, przeciętne skorelowanie występowało pomiędzy stężeniem NO_2^- a niedosytem wilgotności powietrza i usłonecznieniem rzeczywistym. Stężenie NH_4^+ i NO_3^- było ujemnie, wysoko skorelowane z sumą opadów. Należy podkreślić fakt występowania wyłącznie dodatnich (przeciętne, wysokie i bardzo wysokie) korelacji między związkami biogennymi. Jednak najsilniejszy związek pomiędzy jonami w wodach opadowych (dodatnia prawie pełna korelacja) wystąpił w przypadku NH_4^+ i SO_4^{2-} . Wśród związków biogennych bardzo wysoka korelacja była pomiędzy NH_4^+ i NO_3^- , a w odniesieniu do pozostałych cech pomiędzy NH_4^+ i Ca^{2+} . Warto zauważyć dodatni słaby związek pomiędzy pH a NH_4^+ oraz silniejszą korelację pomiędzy pH i Ca^{2+} (korelacja dodatnia przeciętna) oraz pH i K^+ (korelacja dodatnia wysoka) przy braku istotnego związku pomiędzy pH a SO_4^{2-} . Jon NH_4^+ jest ważnym czynnikiem neutralizującym substancje acidogenne w opadach i wynika z faktu położenia punktu badawczego w terenie rolniczym oraz niewielkiej odległości od Zakładów Azotowych w Tarnowie. Silniejsze korelacje pH z Ca^{2+} i K^+ wyraźnie podkreślają znaczenie pyłów, w których występują substancje alkalizujące opady. Stężenie makroelementów było, podobnie jak stężenie związków biogennych, w większości par ujemnie skorelowane ze zmiennymi meteorologicznymi oraz dodatnio skorelowane ze wszystkimi makroelementami i związkami biogennymi. Bardzo wysoką dodatnią korelację stwierdzono pomiędzy pH i HCO_3^- .

6.3.2. Ocena związku na podstawie analizy czynnikowej

W celu zidentyfikowania niezależnych czynników meteorologicznych determinujących skład chemiczny opadów wykorzystano analizę czynnikową. W obliczeniach użyto tych samych zmiennych meteorologicznych, co w analizie korelacji. Do obliczeń wykorzystano skład chemiczny wód z sum dobowych opadów całkowitych⁴ i sum 14-dniowych opadów całkowitych. Obliczenia wykonano na podstawie 135 kompletnych analiz chemicznych z sum dobowych opadu oraz 58 kompletnych analiz z sum 14-dniowych

Metodą składowych głównych wyodrębniono cztery niezależne czynniki wyjaśniające 80% zmienności (wariancji) składu chemicznego z sum dobowych opadu.

Czynnik pierwszy (opadowy), objaśniający 45,4% zmienności, składał się z cech fizykochemicznych, które posiadały bardzo wysokie ujemne ładunki czynnikowe oraz z sumy dobowej opadu cechującej się wysokim dodatnim ładunkiem (tab. 6.6, ryc. 6.2).

Spośród cech fizykochemicznych najwyższym ujemnym ładunkiem ($>0,65$) cechowały się Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , NH_4^+ , K^+ , SEC, NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , a spośród zmiennych meteorologicznych najwyższym dodatnim ładunkiem czynnikowym cechowała się suma dobowo opadu. Czynniki te wyraża ogólną prawidłowość: im mniejsza suma dobowo opadu tym

⁴ W obliczeniach nie uwzględniono HCO_3^- .

wyższa wartość przewodności i wyższe stężenie jonów w opadzie. Pozostałe zmienne meteorologiczne nieznacznie oddziaływały na stężenie jonów.

Czynnik drugi sezonowy objaśniający 19,9% zmienności, stanowią zmienne meteorologiczne o wysokich ujemnych ładunkach czynnikowych, z których zdecydowanie najwyższym ładunkiem wyróżnia się temperatura powietrza. Pozostałe zmienne meteorologiczne: niedosyt wilgotności, prężność pary wodnej i usłonecznienie rzeczywiste mają niższe ładunki czynnikowe. Generalnie, w czynniku tym jest wyrażona sezonowość termiczna, która kształtuje zmiany składu chemicznego opadów atmosferycznych. Spośród cech fizykochemicznych wód opadowych z najwyższym dodatnim ładunkiem w tym czynniku wyodrębniły się tylko jony Cl^- . Im niższe wartości wymienionych zmiennych meteorologicznych, tym wyższe stężenie Cl^- . Ten czynnik wyodrębnił związek wysokich stężeń Cl^- w opadach występujących jedynie w zimie. Powszechnie uważa się, że w zimie wyższe stężenie jonów jest konsekwencją zwiększonej emisji gazów w wyniku większego spalania węgla i niesprzyjających warunków meteorologicznych do rozprzestrzenienia się zanieczyszczeń. Na obszarze badań jedynie stężenie Cl^- potwierdza ten związek. Prawdopodobnie jest to efekt lokalnych, większych emisji zanieczyszczeń w Bochni.

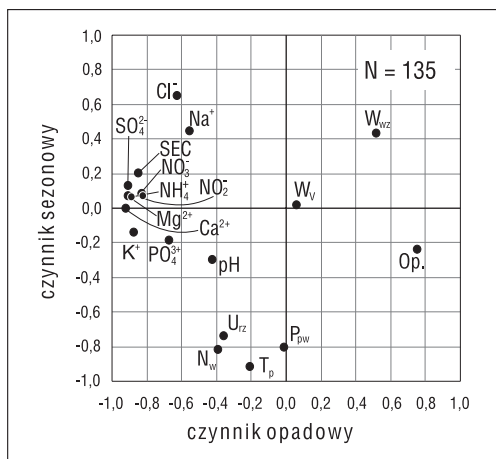
Czynnik trzeci (anemologiczny) wyjaśnia kolejne 8,5% zmienności.

W jego skład wchodzi, z najwyższym dodatnim ładunkiem czynnikowym, prędkość wiatru. W czynniku tym żadna z cech fizykochemicznych opadu nie ma wysokiego ładunku czynnikowego, co oznacza, że czynnik ten nie uczestniczy w formowaniu składu chemicznego opadów.

Tabela 6.6. Wyniki analizy czynnikowej wykonanej dla zmiennych meteorologicznych i wszystkich cech fizykochemicznych wody z sum dobowych opadu

Table 6.6. Factor analysis of meteorological variables and all physico-chemical variables of diurnal precipitation water

Parametr	Czynnik 1 opadowy	Czynnik 2 sezonowy	Czynnik 3 anemologiczny	Czynnik 4 acidogeny
Op.	0,75	-0,24	-0,17	0,02
T_p	-0,21	-0,91	-0,21	0,01
W_{wz}	0,52	0,44	-0,57	-0,19
N_w	-0,39	-0,81	0,26	0,20
P_{pw}	-0,01	-0,80	-0,46	-0,06
W_v	0,06	0,02	0,69	0,39
U_{rz}	-0,36	-0,74	0,22	0,09
pH	-0,43	-0,30	0,35	-0,68
SEC	-0,85	0,20	-0,26	0,32
NH_4^+	-0,89	0,07	-0,15	0,06
NO_2^-	-0,82	0,08	0,10	-0,31
NO_3^-	-0,83	0,09	-0,11	0,31
PO_4^{3-}	-0,67	-0,19	-0,15	0,05
SO_4^{2-}	-0,91	0,13	-0,23	0,06
Cl^-	-0,63	0,65	0,04	0,18
Ca^{2+}	-0,92	0,00	-0,05	-0,07
Na^+	-0,55	0,45	0,28	-0,30
K^+	-0,87	-0,14	-0,13	-0,18
Mg^{2+}	-0,91	0,07	-0,01	-0,03
Wariancja wyjściowa	8,63	3,79	1,61	1,17
Udział war. wyjśc. [%]	45,4	19,9	8,5	6,2



Rycina 6.2. Wyodrębnione niezależne czynniki kształtujące skład chemiczny z sum dobowych opadu całkowitego

Figure 6.2. Identified independent factors with an impact on the chemistry of the total diurnal precipitation

w opadzie, z wyjątkiem pH (ryc. 6.3a). Opady występujące przy różnych temperaturach powietrza miały przebieg wyraźnie nieregularny (ryc. 6.3b).

Przedstawione prawidłowości, wraz ze zidentyfikowanymi czynnikami formującymi skład chemiczny opadu, podkreślają możliwość napływu silnie zanieczyszczonych opadów na obszar badań w każdej porze roku.

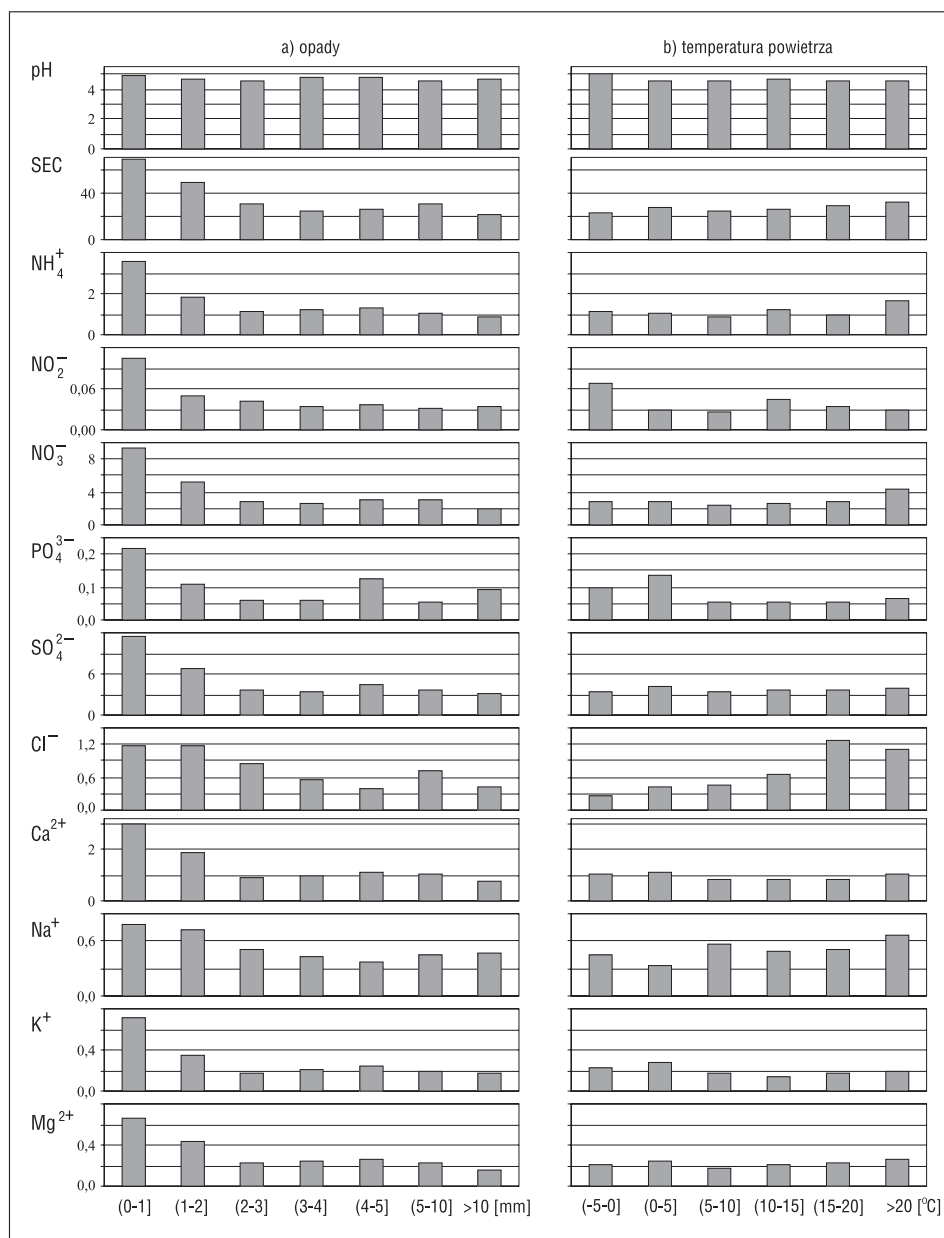
6.4. Wpływ warunków meteorologicznych na stężenie związków biogennych i pozostałych cech fizykochemicznych w opadach atmosferycznych z sum dobowych opadu całkowitego

Ze względu na dużą koncentrację przemysłu na obszarze położonym na WNW i SSE od Łazów, największego stężenia zanieczyszczeń należy się spodziewać w opadach napływających z tych właśnie kwadrantów horyzontu. W badaniach wykazano wpływ sytuacji synoptycznej, pory doby, pory roku na rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń. Głównymi parametrami meteorologicznymi mającymi wpływ na zachowanie zanieczyszczeń w środowisku atmosferycznym są: kierunek i prędkość wiatru, rodzaj układu barycznego, wielkość opadów atmosferycznych oraz stan stratyfikacji atmosfery (w tym inwersja temperatury). W skali mezosynoptycznej, najważniejszymi elementami cyrkulacji atmosfery, bezpośrednio decydującymi o pogodzie danego obszaru są:

Czynnik czwarty (acidogenny) objaśnia 6,2% zmienności. Najwyższy ujemny ładunek związany był z odczytem wód opadowych i nie nawiązywał do pozostałych zmiennych zarówno meteorologicznych, jak i cech fizykochemicznych.

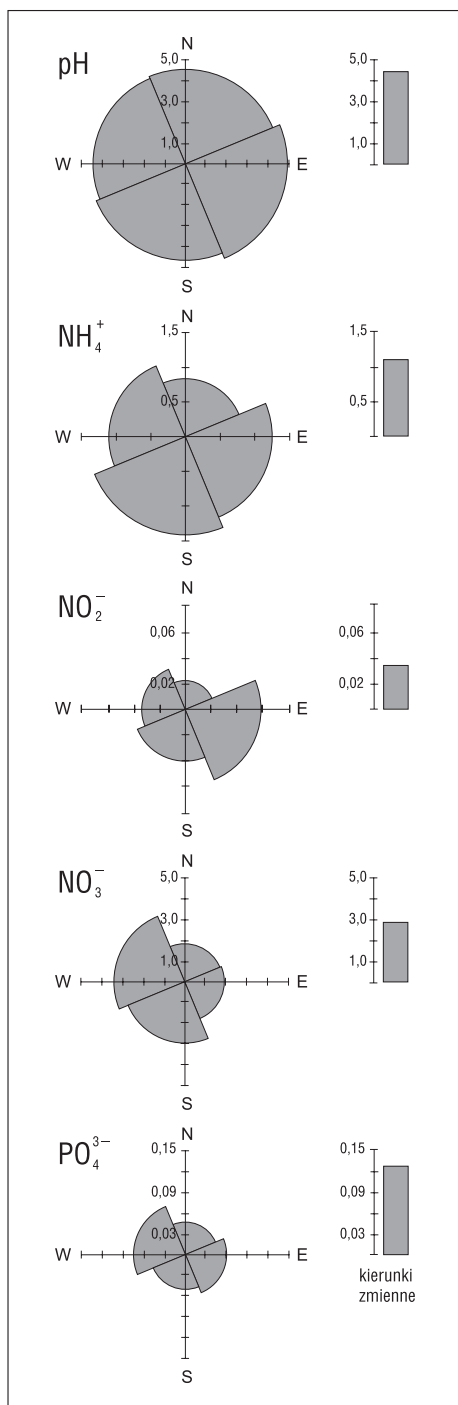
Podobne czynniki w takiej samej kolejności, lecz z niższymi ładunkami czynnikowymi zostały wyodrębnione w analizie z 14-dniowych sum opadu całkowitego.

Kolejność zidentyfikowanych czynników jednoznacznie podkreśla znaczenie sumy dobowej opadu w formowaniu składu chemicznego, która jest ważniejsza niż uwarunkowania związane z sezonowością termiczną (pory roku). Rycina 6.3 przedstawia skład chemiczny opadu w nawiązaniu do jego wysokości i temperatury powietrza. Wraz ze wzrostem sumy opadu następuje spadek wartości SEC i stężenia jonów



Rycina 6.3. Porównanie wpływu temperatury powietrza i sum opadu na odczyn (pH), przewodność [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] i stężenie jonów [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] w odniesieniu do wyróżnionych klas

Figure 6.3. Comparison of an impact of: a) precipitation total, and b) air temperature, on pH, conductivity [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] and ionic concentration in identified classes



kierunek adwekcji mas powietrznych lub brak wyraźnej adwekcji, a także rodzaj układu barycznego (Miczyński, Zawora 1993, Morawska-Horawska 1971, 1977, 1978, 1979, Kasina i in. 1976, Niedźwiedź, Ustrnul 1989, Niedźwiedź, Olecki 1994, Ośródk i in. 1998, Tomaszewska, Walczewski 1992, Walczewski i in. 1998).

Na podstawie kalendarza sytuacji synoptycznych T. Niedźwiedzia (mpis) dla każdej doby, w której wystąpił opad atmosferyczny, ustalono kierunek napływu mas powietrza. Ze względu na krótki okres badań, niektóre typy sytuacji synoptycznych, w których wystąpiły opady, były sporadyczne. Dlatego zredukowano je do czterech podstawowych kwadrantów horyzontu (zob. ryc. 1.1). Dla tak połączonych kierunków adwekcji mas powietrza wyliczono w opadach dobowych średnie ważone stężenie jonów (wagą były dobowe sumy opadu):

- dla 4 kierunków adwekcji mas powietrza oraz dodatkowo łącznie dla kierunków zmiennych ($K_a C_a B_c C_c$),
- dla cyklonalnego i antycyklonalnego układu barycznego,
- dla 4 kierunków adwekcji mas powietrza z jednoczesnym uwzględnieniem sytuacji synoptycznych. Sytuacje antycyklonalne o braku wyraźnej adwekcji w czasie doby ($K_a C_a$) połączono w jedną grupę, podobnie jak sytuacje cyklonalne o zróżnicowanych kierunkach adwekcji ($B_c C_c$).

Rycina 6.4. Średni odczyn (pH) i stężenie związków biogenych [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] w wodzie z sum dobowych opadu (całkowitego) w zależności od kierunku adwekcji mas powietrza, niezależnie od sytuacji synoptycznej

Figure 6.4. Average pH and biogenic concentration [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] in diurnal precipitation water depending on air mass advection regardless of synoptic situation

6.4.1. Wpływ kierunku adwekcji mas powietrza

Największe zakwaszenie opadów było w masach powietrza napływających z kwadrantu WNW (pH 4,47), a najmniejsze – z kwadrantu ESE (pH 4,88).

Każdy ze związków biogennych miał najwyższe stężenie w opadach napływających z różnych kwadrantów horyzontu (ryc. 6.4): NH_4^+ z SSW, NO_2^- z ESE i NO_3^- z WNW. Tylko najwyższe stężenie PO_4^{3-} nie nawiązywało do żadnego kwadrantu, lecz wystąpiło w grupie opadów zmiennych ($\text{B}_c\text{C}_c\text{K}_a\text{C}_a$).

Najniższe stężenie wszystkich związków biogennych występowało w opadach napływających z kierunku NNE.

Stężenie makroelementów, podobnie jak związków biogennych, było najniższe w opadach napływających z różnych kwadrantów horyzontu (tab. 6.7). Najwyższe stężenie SO_4^{2-} , Cl^- i Ca^{2+} występowało w opadach napływających z kwadrantu SSW, w przypadku stężenia Na^+ – z kwadrantu NNE, Mg^{2+} z – WNW oraz K^+ z kierunków zmiennych.

Najniższe stężenie makroelementów było w opadach napływających z kwadrantu NNE z wyjątkiem Na^+ w przypadku którego najniższe stężenie było z kierunków zmiennych.

Analiza wartości odczynu, stężenia związków biogennych i makroelementów w zależności od kwadrantu napływu mas powietrza, niezależnie od rodzaju sytuacji barycznej wskazuje, że oczekiwana prawidłowość jest dobrze widoczna, choć różna w przypadku poszczególnych jonów. Oczekiwano silniej zanieczyszczonych opadów tylko w odniesieniu do dwóch kwadrantów horyzontu: WNW (Bochnia, GOP, Kraków) i ESE (Zakłady Azotowe Tarnów).

6.4.2. Wpływ rodzaju układu barycznego

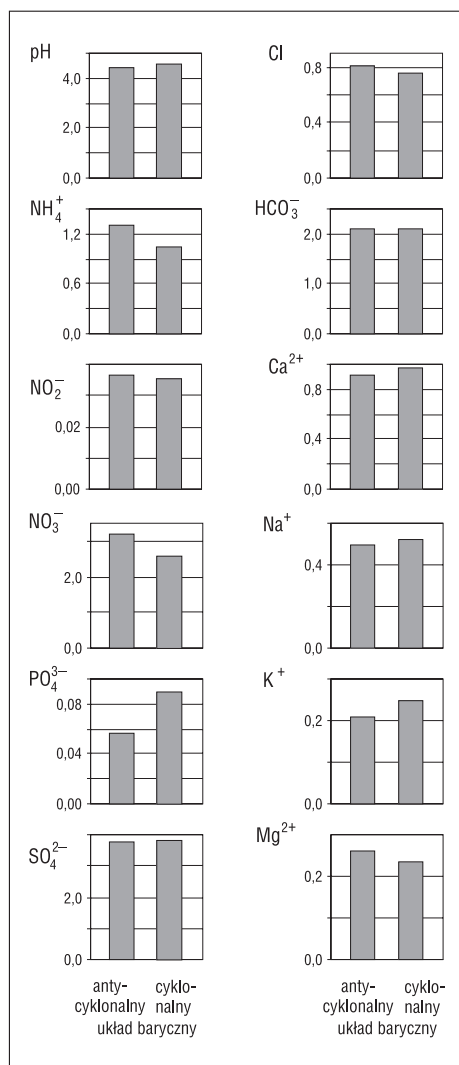
Opady występujące w układach antycyklonalnych były bardziej zakwaszone niż w układach cyklonalnych. Stężenie związków biogennych (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) było wyższe w opadach występujących w układach antycyklonalnych niż w układach cyklonalnych. Tylko stężenie PO_4^{3-} było wyższe w opadach występujących w układach cyklonalnych. W przypadku pH, NH_4^+ , NO_3^- i PO_4^{3-} różnice stężeń jonów, w odniesieniu do układu cyklonalnego i antycyklonalnego, okazały się istotne⁵. Wpływ układu barycznego na stężenie makroelementów był istotny w przypadku K^+ (ryc. 6.5).

6.4.3. Wpływ antycyklonalnej i cyklonalnej sytuacji synoptycznej

Najsilniej zakwaszone opady występowały w antycyklonalnych sytuacjach synoptycznych (ryc. 6.6) z kierunku N_aW_a , a najbardziej rozkwaszone w sytuacjach cyklonalnych z kierunku E_aSE_a .

Najwyższe stężenie związków biogennych (NH_4^+ , NO_2^-) było w opadach występujących w antycyklonalnych sytuacjach synoptycznych z kierunku E_aSE_a , natomiast w przypadku NO_3^- w sytuacjach cyklonalnych z kierunku S_aSW_a . Ortofosforany występowały w najwyższych stężeniach w sytuacji synoptycznej cyklonalnej (B_cC_c),

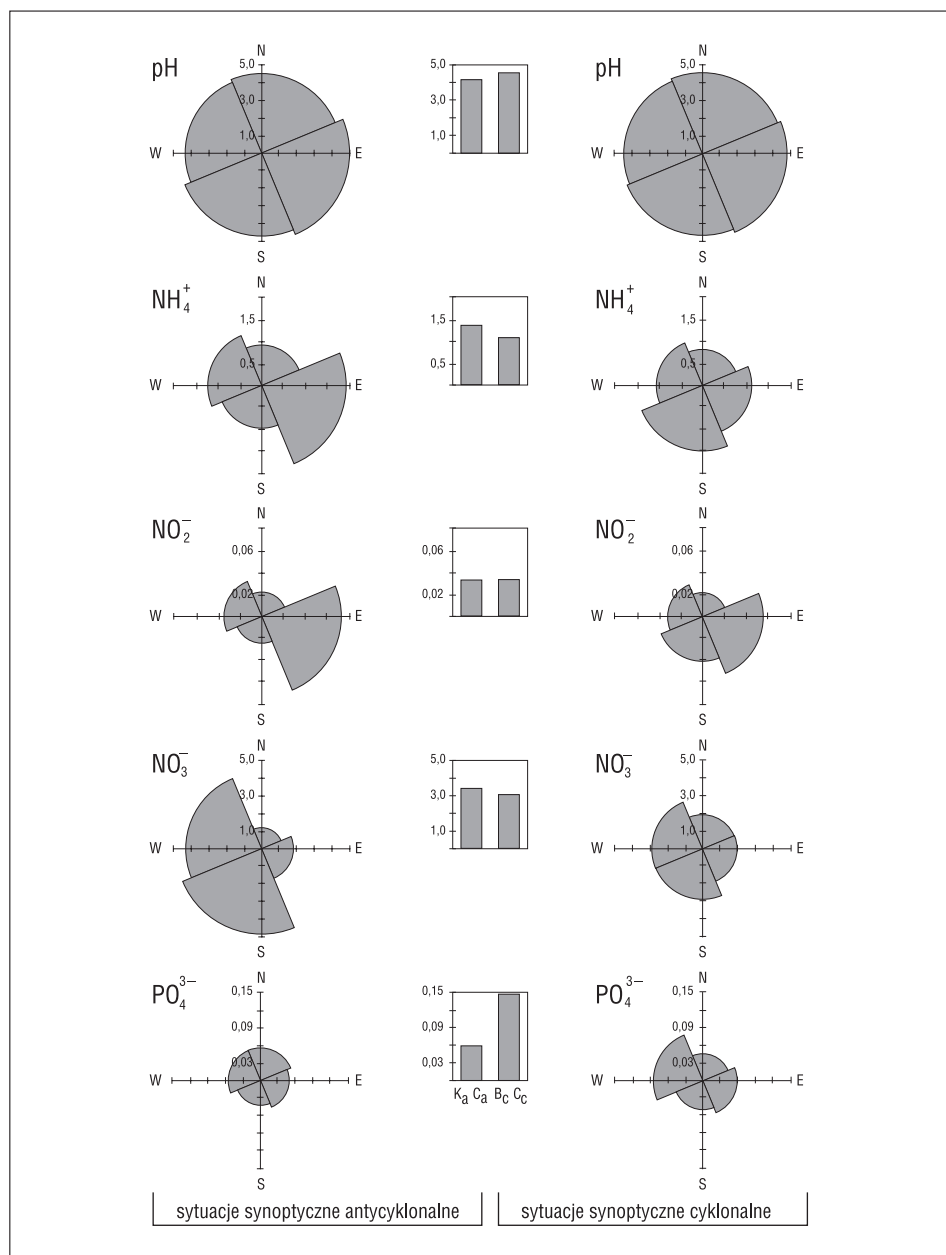
⁵ Test T dla grup niezależnych.



Rycina 6.5. Średni odczyn (pH), stężenie związków biogennych i makroelementów [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] w wodzie z sum dobowych opadu całkowitego w antycyklonalnym i cyklonalnym układzie barycznym

Figure 6.5. Average pH, concentration of biogenic compounds and macroelements [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] ions in total diurnal precipitation water in the anticyclonic and cyclonic pressure systems

a w odniesieniu do sytuacji kierunkowych z – W_cNW_c. Stężenie makroelementów z reguły były najwyższe w opadach występujących w antycyklonalnej sytuacji synoptycznej (S_aSW_a), z wyjątkiem Cl⁻ (S_cSW_c). Najniższe stężenie makroelementów w przypadku jonów SO₄²⁻, Ca²⁺, Na⁺, K⁺ było z N_aNE_a oraz w przypadku jonów Cl⁻, HCO₃⁻, Mg²⁺ z – N_cNE_c (tab. 6.7).



Rycina 6.6. Średni odczyn (pH) i stężenie związków biogenych [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] w wodzie z sum dobowych opadu całkowitego w antycyklonalnej i cyklonalnej sytuacji synoptycznej

Figure 6.6. Average pH and biogenic compounds concentration [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] in total diurnal precipitation water in the anticyclonic and cyclonic synoptic situations

6.5. Depozycja jonów

6.5.1. Średnia roczna depozycja

Średnią roczną depozycję jonów obliczono na podstawie dwóch lat hydrologicznych 2003 i 2004. Do analizy wykorzystano opady zebrane z 14-dniowych sum opadu całkowitego.

Średnia roczna depozycja jonów wyniosła $80,7 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ z czego związki biogenne stanowiły 41,2% ($33,28 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$), wśród których najwięcej zostało zdeponowanych NO_3^- ($23,9 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$)⁶, prawie trzykrotnie mniej – NH_4^+ ($8,6 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$)⁷ i w niewielkich ilościach (<1%) PO_4^{3-} ($0,57 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$)⁸ i NO_2^- ($0,21 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$)⁹. Wśród makroelementów, najwięcej zostało zdeponowanych SO_4^{2-} ($26,1 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$)¹⁰, kilkakrotnie mniej – Cl^- ($6,2 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$), Ca^{2+} ($5,5 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$) i HCO_3^- ($4,1 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$), a jeszcze mniej – Na^+ ($2,3 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$), K^+ ($1,7 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$) i Mg^{2+} ($1,4 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$). Najmniej zostało zdeponowane jonów H^+ ($0,11 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$). W Puszczy Boreckiej depozycja z opadów w przypadku NO_3^- i NH_4^+ była dwukrotnie niższa, a w przypadku SO_4^{2-} – ponad trzykrotnie niższa (GUS, 2004). W roku 2003 depozycja jonów SO_4^{2-} , $\text{N}_{(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)}$ na Kasprowym Wierchu i w Nowym Sączu była podobna jak w Łazach. Depozycja z opadów NH_4^+ i $\text{N}_{(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)}$ dla woj. małopolskiego wynosiła w 2003 r. około 77% depozycji stwierdzonej w Łazach (WIOŚ 2003, mpis).

Zużycie nawozów sztucznych na 1 ha użytków rolnych w sektorze prywatnym w województwie małopolskim w 2001/2002 r. wynosiło $67,8 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$, w tym: azotowych $32,4 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$, a fosforowych (P) $17,3 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$. Procentowy udział depozycji z opadów azotu N ($\text{N}_{\text{NO}_3^-} + \text{N}_{\text{NO}_2^-} + \text{N}_{\text{NH}_4^+} = 12,134 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$) wynosił 37,4% zużycia nawozu azotowego w woj. małopolskim, a w przypadku fosforu $\text{P}_{\text{PO}_4^{3-}} = 0,19 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ – 1,1% (Rocznik... 2003). Związki biogenne (N+P) dostarczane wraz z opadem do zlewni stanowiły 24,8% ich zużycia z nawozów sztucznych (N+P).

W zlewni Dworskiego Potoku (intensywna gospodarka) zużycie azotu w 2003/2004 r. wyniosło $100 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$, a fosforu $60 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$. Procentowy udział depozycji związków biogennych z opadu wynosił: w przypadku azotu 12,1%, a fosforu 0,3%. Związki biogenne (N+P) dostarczane wraz z opadem do zlewni stanowiły 7,7% ich zużycia z nawozów sztucznych (N+P).

W odniesieniu do dorzecza Brynicy E. Erndt (1986) określiła roczne ładunki związków biogennych (azot całkowity i fosfor fosforanowy) wnoszonych z opadami na poziomie 24,1% $\text{N} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ i 1,5% $\text{P} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ ogólnej ilości tych pierwiastków wysiewanych rocznie z nawozami mineralnymi.

⁶ NO_3^- ($23,9 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$) = $\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ ($5,4 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$).

⁷ NH_4^+ ($8,6 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$) = $\text{N}_{\text{NH}_4^+}$ ($6,68 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$).

⁸ PO_4^{3-} ($0,57 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$) = $\text{P}_{\text{PO}_4^{3-}}$ ($0,19 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$).

⁹ NO_2^- ($0,21 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$) = $\text{N}_{\text{NO}_2^-}$ ($0,064 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$).

¹⁰ SO_4^{2-} ($26,1 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$) = $\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ ($8,7 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$).

Według W. Milla i in. (1994) w ekosystemach leśnych na Pogórzu Karpackim krytyczny dopływ azotu z opadu wynosi $14\text{--}28 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$, a siarki – $16\text{--}32 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$. Stwierdzona depozycja azotu z opadu w zlewni Starej Rzeki, w tym w zlewni cząstkowej Leśnego Górnego Potoku była poniżej dolnej krytycznej granicy dopływu azotu, a w przypadku siarki obciążenie zlewni było zdecydowanie niższe, około połowy dolnej granicy krytycznej dopływu. Wśród mineralnych form azotu w największej ilości w badanej zlewni było zdeponowanego azotu w postaci amonowej ($\text{N}_{\text{NH}_4^+}$) – 55%, azotanowej ($\text{N}_{\text{NO}_3^-}$) – 44,5% i azotynowej ($\text{N}_{\text{NO}_2^-}$) – 0,5%. Podobne relacje pomiędzy formami azotu były w Puszczy Boreckiej i na Kasprowym Wierchu (GUS 2004, WIOŚ 2003, mpis). W opadach występujących w sytuacjach synoptycznych antycyklonalnych z kierunku E_aSE_a – 77% azotu, a N_aNE_a – 72% azotu występuje w postaci NH_4^+ . Najwięcej azotu (59%) w postaci NO_3^- występuje w opadach w sytuacji synoptycznej S_aSW_a .

Stwierdzona dominująca forma NH_4^+ w opadach z kierunku największych emisji uwiadczenia dodatkowe pozarolnicze źródło pochodzenia tej formy azotu. Prawdopodobnie są nim Zakłady Azotowe w Tarnowie.

6.5.2. Sezonowość depozycji

Depozycja poszczególnych jonów była wyraźnie zróżnicowana pomiędzy półroczami, porami roku i miesiącami.

W półroczu letnim zostało zdeponowane w zlewni więcej związków biogennych i makroelementów niż w półroczu zimowym, z wyjątkiem Cl^- i H^+ . Największa różnica w depozycji jonów pomiędzy półroczami wystąpiła w przypadku jonów HCO_3^- , PO_4^{3-} i K^+ , a najmniejsza – w przypadku Na^+ (ryc. 6.7).

W odniesieniu do pór roku w przypadku większości jonów najwyższa depozycja była w lecie; w przypadku NO_2^- – na wiosnę i Cl^- i H^+ – w zimie. Najwyższa depozycja poszczególnych jonów występowała w różnych miesiącach, jedynie w październiku, listopadzie i styczniu żaden jon nie został zdeponowany w największych ilościach.

6.6. Udział opadu mokrego w opadzie całkowitym

W badaniach pobierano synchronicznie próby opadu całkowitego (sumy dobowe i 14-dniowe), które reprezentują depozycję całkowitą (mokra + sucha) oraz – z opadu mokrego, które reprezentują depozycję mokrą. Udział opadu mokrego [%] wyliczono jako iloraz opadu mokrego i opadu całkowitego. Zestawienia parametrów statystycznych porównujących stężenie jonów w odniesieniu do obu rodzajów opadu znajduje się w tabeli 6.8.

Udział opadu mokrego w depozycji związków biogennych, wyliczony na podstawie prób pobranych z sum dobowych opadu wynosił w przypadku: NO_3^- – 97,4%, NO_2^- – 93,4%, NH_4^+ – 89,5% i PO_4^{3-} – 56% depozycji całkowitej. W przypadku pozostałych jonów jej udział zmieniał się od 61,3% – HCO_3^- do ponad 95,8% – H^+ .

W przypadku opadów pobieranych w rytmie 14-dniowym, udział opadu mokrego był niższy i wynosił dla związków biogennych: PO_4^{3-} – 72,7%, NO_2^- – 71,0%,



Rycina 6.7. Względna depozycja jonu wodorowego, związków biogennych i makroelementów [%] w półroczach, porach roku i miesiącach

Figure 6.7. Relative deposition of the hydrogen ion, biogenic compounds and macroelements [%] in semi-annual, seasonal and monthly breakdown

Tabela 6.8. Skład chemiczny opadu mokrego i całkowitego oraz udział opadu mokrego w opadzie całkowitym

Table 6.8. Chemical composition of wet only and total precipitation and share of wet only in total precipitation

Parametr	Liczba prób (n)	Średnia ważona	Maksimum	Odchylenie standardowe	Udział opadu mokrego	Liczba prób (n)	Średnia ważona	Maksimum	Odchylenie standardowe	Udział opadu mokrego	
	próby wody z sum dobowych opadu					próby wody z sum 14-dniowych					
			[mg·dm ⁻³]		[%]			[mg·dm ⁻³]		[%]	
H ⁺ (całkowity)	243	0,0301	0,2991	0,033	95,8	39	0,0210	0,0759	0,0197	106,7	
H ⁺ (mokry)	243	0,0288	0,2291	0,030			0,0224	0,0759	0,0218		
SEC ¹ (całkowity)	243	29,37 ¹	259,00 ¹	32,05 ¹	88,8		34,49 ¹	238,00 ¹	37,44 ¹	72,1	
SEC ¹ (mokry)	243	26,09 ¹	190,00 ¹	23,96 ¹			24,86 ¹	93,10 ¹	15,35 ¹		
NH ₄ ⁺ (całkowity)	86	1,13	15,90	1,98	89,5		1,70	13,20	2,24	61,6	
NH ₄ ⁺ (mokry)	86	1,02	5,26	1,17			1,05	2,67	0,60		
NO ₂ ⁻ (całkowity)	83	0,028	0,215	0,035	93,4		0,041	0,263	0,052	71,0	
NO ₂ ⁻ (mokry)	83	0,026	0,131	0,029			0,029	0,082	0,017		
NO ₃ ⁻ (całkowity)	81	2,78	19,40	3,95	97,4		4,53	14,90	3,14	69,0	
NO ₃ ⁻ (mokry)	81	2,70	14,80	3,07			3,13	12,80	2,28		
PO ₄ ³⁻ (całkowity)	77	0,105	0,600	0,121	56,0		0,121	2,200	0,468	72,7	
PO ₄ ³⁻ (mokry)	77	0,059	0,390	0,080			0,088	1,530	0,241		
SO ₄ ²⁻ (całkowity)	190	3,97	56,60	5,46	86,1		4,98	43,39	6,94	69,3	
SO ₄ ²⁻ (mokry)	190	3,42	18,55	3,24			3,45	14,15	2,34		
Cl ⁻ (całkowity)	196	0,77	38,90	2,88	79,2	1,08	13,42	2,32	51,3		
Cl ⁻ (mokry)	196	0,61	4,10	0,84		0,55	3,93	0,72			
HCO ₃ ⁻ (całkowity)	86	2,28	11,65	1,95	61,3	18	1,24	5,19	1,50	75,5	
HCO ₃ ⁻ (mokry)	86	1,40	4,70	0,92			0,94	2,68	0,66		
Ca ²⁺ (całkowity)	214	0,97	14,10	1,32	84,8	39	1,02	10,15	1,59	74,5	
Ca ²⁺ (mokry)	214	0,83	4,50	0,83			0,76	2,92	0,50		
Na ⁺ (całkowity)	187	0,47	3,60	0,52	0,37		2,11	0,39	77,7		
Na ⁺ (mokry)	187	0,35	2,11	0,39	0,29		0,97	0,22			
K ⁺ (całkowity)	213	0,24	3,20	0,37	72,0		0,35	11,86	1,86	51,3	
K ⁺ (mokry)	213	0,18	2,50	0,30			0,18	0,86	0,15		
Mg ²⁺ (całkowity)	210	0,25	1,30	0,26	91,7		0,27	1,14	0,22	71,1	
Mg ²⁺ (mokry)	210	0,23	1,25	0,23			0,19	0,66	0,14		

¹ [μS·cm⁻¹].

NO₃⁻ – 69,0% i NH₄⁺ – 61,6%, a w przypadku pozostałych jonów wahał się od 51,3% – K⁺ do 106,7% – H⁺¹¹.

Porównanie średnich stężeń¹² jonów w wodach z opadu całkowitego ze stężeniami w wodach z opadu mokrego uwidacznia decydującą rolę opadu mokrego w dostawie związków biogennych do zlewni. W tabeli 6.8 umieszczono także przewodność (SEC),

¹¹ Udział [%] depozycji jonów wodorowych obliczony z pH może być powyżej 100%, w przypadku, gdy opad suchy poprzedzający opad mokry zwiększa zakwaszenie wody opadowej i tym samym wzrasta stężenia jonów wodorowych w wodzie z opadu całkowitego.

¹² Stężenie średnie ważone (wagą były: dobowe lub 14-dniowe sumy opadów).

która może być interpretowana jako wskaźnik reprezentujący średni udział opadu mokrego w opadzie całkowitym.

Należy zwrócić także uwagę na niewielkie różnice w stężeniach średnich mineralnych form azotu pomiędzy próbami pobranymi z sum dobowych opadu mokrego, w porównaniu do sum dobowych z opadu całkowitego. Jest to wynik stosowania trzech niezależnych receptorów do poboru prób wody z opadu całkowitego i wybierania do dalszych analiz tylko tej próby wody, która ma najmniejszą przewodność. Ta prosta procedura w większości przypadków w próbach wód pobranych z opadu całkowitego pozwala zidentyfikować zanieczyszczenie przypadkowe.

Stwierdzone w czasie badań średnie stężenie związków biogenych i makroelementów oraz wartości pH w południowej Polsce i w pobliżu zakładów przemysłowych podkreślają skalę zmian składu chemicznego opadu w porównaniu do lat 70. i 80. XX wieku.

Badania przeprowadzone przez J. Fiszerę i in. (1983) wykazały w dobowych opadach w pobliżu cementowni w Nowej Hucie relatywnie niskie stężenie NH_4^+ (maks. $5,82 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), NO_2^- (maks. $0,543 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), NO_3^- (maks. $3,14 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), PO_4^{3-} ($1,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), a zakwaszenie pH było od 6,9 do 11,9. Wśród makroelementów stwierdzono bardzo wysokie średnie miesięczne stężenie np. w strefie ochronnej HiL¹³ stężenie SO_4^{2-} wynosiło od 99 do $159 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, maks. $445 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W punkcie położonym najbliżej cementowni stwierdzono wtedy silną alkalizację opadu; gdyż średnia miesięczna wartość pH wynosiła 10.

W okolicach Zakładów Azotowych w Tarnowie średnie stężenie związków biogenych było wielokrotnie wyższe: NH_4^+ (maks. $31,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), NO_3^- (maks. $92,9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), NO_2^- (maks. $2,14 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), PO_4^{3-} (maks. $2,76 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), a zakwaszenie pH było od 5,2 do 7,5 (Fiszer i in. 1988a). W latach 70. i na początku 80. XX wieku opad siarki (SO_4^{2-}), która była przedmiotem wielu badań, osiągnął w Krakowie poziom ówczesnie typowy dla silnie uprzemysłowionych obszarów Europy: około $18 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Kasina 1981). Także w latach 80. stężenie SO_4^{2-} w opadach było kilkakrotnie wyższe niż obecnie: w Krakowie – $28,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, w Puszczy Niepołomickiej – $18,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, w Dobczycach – $15,9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W Krakowie stężenie NO_3^- ($2,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) i NH_4^+ ($1,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) było zdecydowanie wyższe niż w Dobczycach (NO_3^- $1,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, NH_4^+ $1,1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) i w Puszczy Niepołomickiej (NO_3^- $1,9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, NH_4^+ $1,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) (Turzański 1991). W zlewni Ratanicy na Pogórzu Karpackim zanotowano w latach 1991-1995 średnie stężenie w opadach: NO_3^- – $3,36 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, NH_4^+ – $2,72 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, PO_4^{3-} – $0,31 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, a SO_4^{2-} – $7,07 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Szarek-Łukaszewska 1997, 2003). W tym czasie (1993-1997) w Łazach, położonych na wschód od Ratanicy, stwierdzono niższe stężenie SO_4^{2-} – $4,25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Żelazny 2000a).

Ważnym wskaźnikiem podkreślającym antropogenezację opadów jest zakwaszenie wód opadowych. W latach 80. i 90. XX wieku w obszarach o większym stopniu zapylenia powietrza obserwowano najsłabiej zakwaszone opady np. w Krakowie (Turzański, Godzik 1996), na Górnym Śląsku (Leśniok 1996, Hławiczka i in. 1998), w pobliżu zakładów azotowych w Puławach (Pondel, Terelak 1986) i w Tarnowie (Fiszer i in. 1988a,b) oraz

¹³ Huta im. Lenina obecnie T. Sendzimira.

w pobliżu elektrowni w Turowie (Lisowski 1984). Słabo zakwaszone opady występowały także w obszarach oddalonych od znaczących emitorów w południowo-wschodniej Polsce, na Rostoczu (Janiec 1997), na Pogórzu Karpackim w Symbarku (Gil 1995, Gil, Bochenek 1998) i w Pieninach (Jurkiewicz i in. 1996). W Łazach zakwaszenie opadów było podobne do zakwaszenia w obszarze podmiejskim Krakowa, znajdującym się w zasięgu oddziaływania znaczących emitorów zanieczyszczeń (Czarnecka i in. 1997), podobne było w Łysogórach na Świętym Krzyżu (Kowalkowski 1995). W południowo-zachodniej Polsce było większe zakwaszenie opadów (Zimka, Stachurski 1996). Szczególnie wysokie zakwaszenie opadów zanotowano w 1996 r. w środkowej Polsce, w Wielkopolskim PN (Walna, Siepak 1996). Niepokojąco wysokie zakwaszenie wód opadowych zaobserwowano w Tatrach (Dolina Suchej Wody) – pH od 3,35 do 4,85 (Kot 1993). W 2003 r. na Kasprovych Wierchu odczyn wód opadowych był zdecydowanie mniej zakwaszony i wahał się od pH 4,87 do 6,52 (WIOŚ 2003, mpis).

Restrukturyzacja gospodarki od początku lat 90. XX wieku spowodowała znaczącą redukcję emisji zanieczyszczeń do powietrza, szczególnie pyłów. To właśnie w tym czasie na Górnym Śląsku M. Leśniok (1996, 1999a,b), M. Leśniok, J. Radmoski (1999) oraz S. Hławiczka i in. (1998) zaobserwowali gwałtowny wzrost zakwaszenia wód opadowych. W Katowicach-Załężu w 1977 r.¹⁴ średnie roczne zakwaszenie (pH) wynosiło ok. 6,2; w 1989 i 1990 r. – 5,6; w 1991 r. – 4,8, a w 1997 r. – 4,2. W tym samym czasie nie stwierdzono zmian w stężeniu NH_4^+ , nie obserwowano także spadku NO_3^- pomimo wyraźnego spadku SO_4^{2-} (Hławiczka i in. 1988). W Sosnowcu podobny proces gwałtownego zakwaszania opadów rozpoczął się w 1986 r. (pH 5,9), a w 1995 r. wody miały już zakwaszenie 4,3. W Ojcowie odczyn opadów (pH) wynosił 3,7 (Leśniok 1996). W miarę oddalania się od aglomeracji górnośląskiej i większych skupisk miejsko-przemysłowych kwasowość opadów wzrastała (Leśniok 1996, Turzański, Godzik 1996). Na południe od Krakowa wzrost zakwaszenia zanotowano już w latach 80., w Wiśniowej i Stróży: w roku 1982 średni odczyn wód opadowych wynosił około pH 6,2-6,4 pH¹⁵, w roku 1983 obniżył się do około pH 4,5-4,6, po czym utrzymywał się na podobnym poziomie do 1987 r. W tym czasie w obu punktach średnie stężenie azotanów nieregularnie wzrastało od 2,2 mg·dm⁻³ w roku 1982 do 4,9 mg·dm⁻³ w 1987 r. (Fiszer 1990)¹⁶.

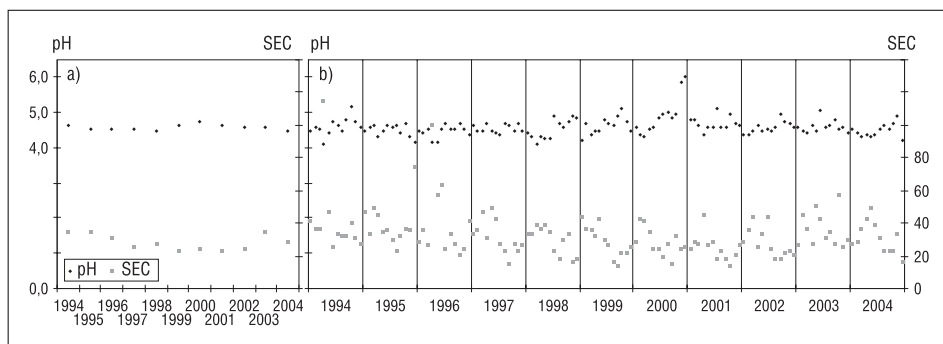
W latach 1995-2003 w Puszczy Boreckiej notowano systematyczny spadek NH_4^+ (od 0,98 do 0,55 mg·dm⁻³). W Jarczewie i w Łebie stężenie utrzymywało się na tym samym poziomie, w Warszawie-Bielanach – nieznacznie wzrosło. Najwyższe średnie stężenie było na Śnieżce w 1996 r. (1,46 mg·dm⁻³), a najniższe w Puszczy Boreckiej. W przypadku NO_3^- najniższe stężenie było w Puszczy Boreckiej w (1,50 mg·dm⁻³), a najwyższe na Śnieżce 4,12 mg·dm⁻³. W tym czasie obserwowano systematyczny spadek stężenia SO_4^{2-} (GUS 2000, 2004).

Cechy fizykochemiczne wód (pH, SEC) informują o antropogenizacji opadu, który jest skutkiem zanieczyszczenia powietrza. Rycina 6.8 przedstawia zakwaszenie wód opadowych (pH) i wartość przewodności w Łazach od listopada 1993 r. do października 2004 roku.

¹⁴ Wartości odczytane z wykresu Hławiczka i in. 1988.

¹⁵ Wartości odczytane z wykresu (Fiszer 1990).

¹⁶ Wartości odczytane z wykresu (Fiszer 1990).



Rycina 6.8. Przebieg odczynu (pH) i przewodności [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] w Łazach w latach hydrologicznych 1994-2004 z sum dobowych opadu całkowitego: a) wartości średnie roczne, b) wartości średnie miesięczne

Figure 6.8. pH and conductivity [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] of the total diurnal precipitation at Łazy during hydrological years 1994-2004: a) annual averages; b) monthly averages

Średnie zakwaszenie w tym czasie wynosiło pH 4,57, a przewodność – $22,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Regularne zmiany zakwaszenia i przewodności to zmiany sezonowe. Jest to efekt rozcieńczania zanieczyszczeń¹⁷, w okresach z wyższymi sumami opadów przewodność była niższa, a zakwaszenie było nieco wyższe. W przypadku pH zmiany w wieloleciu nie wykazały istotnego trendu natomiast przewodność istotnie się zmniejszała ($-0,73 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$)¹⁶. Jeśli uznamy, że przewodność wody opadowej dobrze wyraża stopień zanieczyszczenia opadów, a skład chemiczny opadów wynika z zanieczyszczenia powietrza, to można stwierdzić, że w Łazach w ostatnich 11 latach zmniejsza się stopień zanieczyszczenia powietrza i wielkość depozycji jonów w zlewni Starej Rzeki. Także w zakwaszeniu opadów całkowitych w Łazach można zanotować zmiany. Jeszcze w latach 1993-1997 zakwaszenie opadów napływających z kierunku NW miało pH powyżej 5,5 w co piątym przypadku, a z kierunku E 80% opadów miało pH powyżej 5,6 (Żelazny 2000a). Obecnie, w czasie przeprowadzonych badań tylko 16%¹⁸ wszystkich opadów miało pH powyżej 5,6. To świadczy, że pomimo braku istotnego trendu zmian pH nastąpiły zmiany jakościowe składu chemicznego opadu.

6.7. Godzinny przebieg zmian składu chemicznego opadu mokrego

Jednym z celów cząstkowych badań było określenie godzinnej dynamiki zmian stężeń mineralnych związków azotu (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) i ortofosforanów (PO_4^{3-}) w czasie trwania pojedynczego opadu. Stężenie związków biogenych analizowano łącznie z pozostałymi cechami fizykochemicznymi opadu. Próby wody były pobierane z kolejnych

¹⁷ Sezonowy test Kendalla ($p=0,0075$).

¹⁸ Obliczone na podstawie sum dobowych z opadu całkowitego.

Tabela 6.9. Liczba wykonanych analiz w odniesieniu do prób wody z sum godzinnych opadu mokrego

Table 6.9. Number of analyses of hourly wet only precipitation samples

Parametr	Odczyn	SEC	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Razem
1 godz.	255	254	53	54	36	37	171	50	36	183	183	183	68	1563
2 godz.	181	180	40	39	26	26	128	33	20	140	140	140	52	1145
3 godz.	143	141	31	29	20	20	101	22	13	109	109	109	38	885
4 godz.	101	100	19	21	17	14	75	19	11	76	76	76	31	636
5 godz.	76	75	19	19	16	15	58	13	7	59	59	59	25	500
6 godz.	58	58	13	13	11	10	45	5	6	47	47	47	15	375
7 godz.	49	49	11	11	7	8	40	5	5	41	41	41	13	321
8 godz.	34	34	12	12	9	10	29	6	3	30	30	30	14	253
9 godz.	24	24	6	6	6	6	22	3	4	22	22	22	10	177
10 godz.	62 ¹	62	15	15	8	15	59	1	27	60	60	60	50	494
Razem	983	977	219	219	156	161	728	157	132	767	767	767	316	6349

¹ w czasie kilku opadów pobierano wodę co godzinę, aż do zakończenia opadu. Wszystkie takie sumy godzinne zliczono do 10 fazy.

10 godzin (faz) opadu mokrego w czasie doby opadowej przy pomocy automatycznego kolektora. Różne sposoby badania pojedynczego opadu oraz zasadę działania kolektora opisano w rozdziale (zob. ryc. 2.1). W okresie od 1 lipca 2002 r. do 31 października 2004 r. zebrano próbki wody opadowej z 255 opadów, w których przeanalizowano 983 godzinne sumy opadu, wykonano łącznie 6349 oznaczeń chemicznych (tab. 6.9).

6.7.1. Średni skład chemiczny

Średni skład chemiczny wody z sum godzinnych opadu mokrego przedstawiono w tabeli 6.10.

Wartości średnie świadczą o znacznie obniżonej kwasowości¹⁹ i znacznie podwyższonej przewodności. Spośród kationów najwyższym stężeniem odznaczały się: Ca²⁺, a następnie NH₄⁺ > Na⁺ > K⁺ > Mg²⁺, a spośród anionów: SO₄²⁻, a następnie NO₃⁻ > HCO₃⁻ > Cl⁻ > PO₄³⁻ i NO₂⁻. Jony te miały podwyższone stężenie: NO₂⁻ i SO₄²⁻, lekko podwyższone – NH₄⁺ i NO₃⁻ i nieznaczne – Cl⁻ i Na⁺. Największy udział w formowaniu składu chemicznego średniego opadu po przeliczeniu na jednostki równoważnikowe miały wśród kationów NH₄⁺ i Ca²⁺, a wśród anionów SO₄²⁻ i NO₃⁻. Najwyższą dynamikę stężeń miały: wśród związków biogennych PO₄³⁻ (C_v=1,34), a spośród pozostałych jonów K⁺ (C_v=2,61).

¹⁹ Według klasyfikacji W. Jansena i in. (1988).

Tabela 6.10. Skład chemiczny sum godzinnych opadu mokrego
Table 6.10. Chemical composition of hourly wet only precipitation

Parametr	Liczba prób (n)	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Kwartyl dolny	Kwartyl górny	Percentyl 10	Percentyl 90	Amplituda	Rozstęp kwartyłowy	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności (C _v)
Odczyn (pH)	983	4,51	4,66	3,62	7,86	4,37	5,12	4,14	5,78	4,24	0,75	0,64	0,14
SEC	977	37,53	27,10	3,24	442,00	15,48	45,20	9,73	72,20	438,76	29,72	39,11	1,04
NH ₄ ⁺	219	1,17	0,78	0,01	10,48	0,34	1,60	0,17	2,52	10,47	1,26	1,36	1,16
NO ₂ ⁻	219	0,039	0,027	0,002	0,213	0,015	0,047	0,015	0,079	0,21	0,032	0,035	0,89
NO ₃ ⁻	156	3,79	2,70	0,06	36,30	0,88	5,00	0,75	7,60	36,24	4,13	4,26	1,12
PO ₄ ³⁻	161	0,104	0,045	0,026	0,770	0,045	0,100	0,045	0,200	0,744	0,055	0,139	1,34
SO ₄ ²⁻	728	4,93	3,29	0,04	80,80	1,83	5,62	1,15	9,76	80,76	3,80	6,42	1,30
Cl ⁻	157	0,51	0,34	0,04	3,53	0,19	0,64	0,12	1,13	3,49	0,45	0,50	0,98
HCO ₃ ⁻	132	1,78	1,28	0,18	14,64	0,92	2,01	0,61	3,30	14,46	1,10	1,68	0,94
Ca ²⁺	767	1,23	0,84	0,15	20,77	0,53	1,32	0,31	2,36	20,62	0,78	1,58	1,28
Na ⁺	767	0,58	0,43	0,08	5,49	0,25	0,72	0,13	1,10	5,41	0,47	0,56	0,97
K ⁺	767	0,34	0,16	0,08	19,36	0,10	0,31	0,08	0,60	19,29	0,21	0,88	2,61
Mg ²⁺	316	0,20	0,13	0,08	2,30	0,08	0,26	0,08	0,42	2,23	0,19	0,20	0,98

6.7.2. Średnie zmiany składu chemicznego

Zmiany wartości pH, SEC i stężenie związków biogennych oraz makroelementów, w kolejnych godzinach opadu były bardzo silnie zróżnicowane. Średnio wody opadowe w pierwszej godzinie były najmniej zakwaszone i posiadały najwyższą przewodność oraz stężenie związków biogennych i makroelementów (ryc. 6.9) Wyjątek stanowiły jony Cl⁻. Wody pochodzące z drugiej godziny opadu charakteryzowały się większym zakwaszeniem, mniejszą przewodnością i niższym stężeniem jonów (wyjątek Cl⁻). Po kilku godzinach trwania opadu średnie stężenie jonów wzrastało, po czym znowu w kolejnych godzinach trwania opadu w przypadku większości jonów było zwykle niższe. Wyjątek stanowiły jony NH₄⁺ i NO₃⁻.

6.7.3. Średnie zmiany składu chemicznego w pojedynczym opadzie mokrym trwającym, co najmniej dwie godziny

Średnie zmiany dynamiki składu chemicznego pojedynczego opadu w czasie doby opadowej wyrażone amplitudą stężeń²⁰ poszczególnych jonów były znaczące. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące średniej dynamiki zmian stężeń związków biogennych i pozostałych cech fizykochemicznych w czasie doby opadowej przedstawia tabela 6.11.

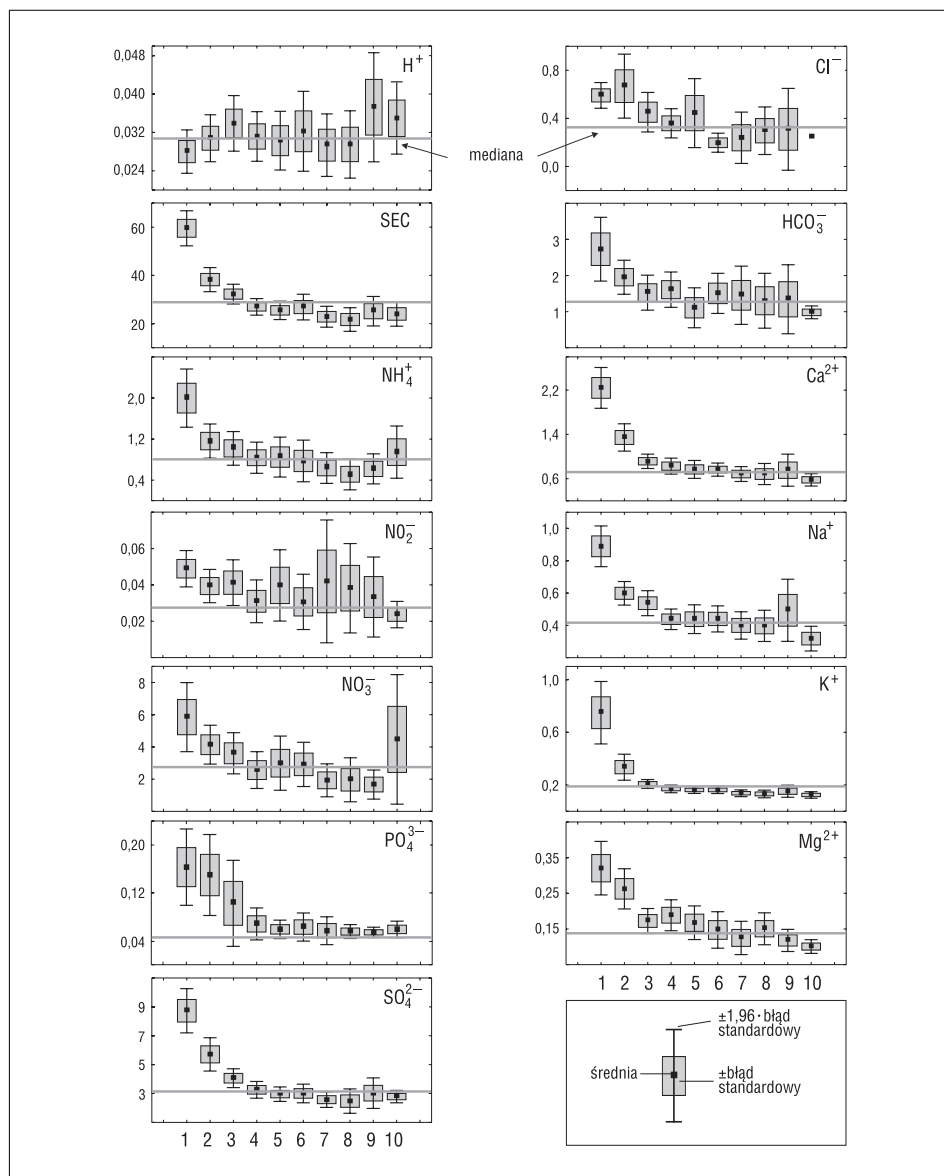
Odczyn w opadzie zmieniał się średnio o 0,56 pH jednostek, a przewodność o 43,39 μS·cm⁻¹. Wśród związków biogennych największe średnie zmiany stężeń miały NO₃⁻ i NH₄⁺, a wśród pozostałych makroelementów: SO₄²⁻ i Ca²⁺. Najbardziej dynamiczne zmiany wyrażone współczynnikiem zmienności (C_v) miały spośród wszystkich analizowanych jonów stężenia K⁺ (C_v=2,28) i PO₄³⁻ (C_v=1,53), a najmniej dynamiczne – Na⁺ (C_v=0,90) i HCO₃⁻ (C_v=0,73).

6.7.4. Wpływ czasu trwania opadu na średnie zmiany składu chemicznego

Poznanie wpływu czasu trwania opadu na dynamikę zmian składu chemicznego opadu wymagało selektywnego dobierania opadów w zależności od czasu ich trwania. W czasie selekcji przypadków opadu, w pierwszej kolejności uwzględniono opady, które trwały, co najmniej dwie godziny (wykluczono jednogodzinne), następnie wybrano te opady, które trwały, co najmniej trzy godziny (wykluczono jednogodzinne i dwugodzinne) itd.. Selekcję zakończono na opadzie dziesięciogodzinny. W tabeli 6.9 zestawiono liczbę przypadków uwzględnionych w obliczeniach np. odczyn został oznaczony w 255 pierwszych godzinach opadu. Przypadków które trwały, co najmniej dwie godziny było 181, zatem do obliczeń wykorzystano 181 opadów, itd., aż do dziesięciogodzinnych. Średnia dynamika zmian średnich stężeń jonów w tak wyselekcjonowanych opadach została określona na podstawie dwóch wskaźników: różnicy stężeń I-rzędu²¹ oraz ilorazu

²⁰ Amplituda (zakres) została policzona w czasie doby opadowej, dla opadu mokrego trwającego, co najmniej dwie godziny.

²¹ W dalszym fragmencie tekstu dotyczącego opadu mokrego określenie różnica stężeń I-rzędu zostaje zastąpione słowem różnica.

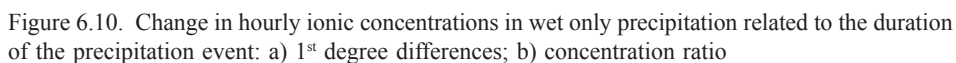


Rycina 6.9. Wpływ długości trwania opadu mokrego na średnią przewodność [$\mu S \cdot cm^{-1}$] i stężenie jonów [$mg \cdot dm^{-3}$] w poszczególnych fazach opadu w odniesieniu do wartości mediany ze wszystkich prób

Figure 6.9. Impact of the duration of wet only precipitation on average conductivity [$\mu S \cdot cm^{-1}$] and ionic concentration [$mg \cdot dm^{-3}$] at various stages of a precipitation event related to the median of all samples

Tabela 6.11. Zmiany składu chemicznego opadu mokrego w czasie doby opadowej
 Table 6.11. Changes to the chemical composition of wet only precipitation during a 24-hour period

Parametr	Liczba opadów trwających co najmniej 2 godz.	Średnia	Odchylenie standardowe	Minimum	Maksimum	Kwartył dolny	Mediana	Kwartył górny	Percentyl 10	Percentyl 90	Współczynnik zmienności (C _v)
Odczyn (pH)	179	0,56	0,43	0,00	2,42	0,25	0,47	0,71	0,10	1,15	0,78
SEC	178	43,39	50,05	0,31	393,84	14,59	27,37	54,18	6,10	91,60	1,15
NH ₄ ⁺	42	1,50	1,87	0,02	9,57	0,52	0,91	1,66	0,26	2,42	1,24
NO ₂ ⁻	41	0,027	0,030	0,000	0,137	0,008	0,013	0,041	0,002	0,068	1,12
NO ₃ ⁻	24	5,52	6,49	0,10	30,50	1,95	3,85	6,10	0,55	13,80	1,18
PO ₄ ³⁻	27	0,127	0,195	0,000	0,705	0,000	0,050	0,150	0,000	0,465	1,53
SO ₄ ²⁻	115	6,97	7,91	0,01	46,95	2,40	4,48	7,92	1,06	16,80	1,13
Cl ⁻	24	0,58	0,61	0,01	2,86	0,23	0,42	0,65	0,07	1,28	1,06
HCO ₃ ⁻	14	1,33	0,97	0,12	3,36	0,85	1,16	1,59	0,24	3,30	0,73
Ca ²⁺	126	1,66	2,05	0,07	14,86	0,54	1,02	1,84	0,30	4,47	1,23
Na ⁺	126	0,72	0,65	0,04	3,53	0,26	0,57	0,94	0,11	1,59	0,90
K ⁺	126	0,56	1,29	0,00	12,67	0,12	0,24	0,50	0,06	0,97	2,28
Mg ²⁺	39	0,25	0,35	0,00	2,08	0,09	0,16	0,27	0,01	0,59	1,40



stężeń wszystkich cech fizykochemicznych. Obliczenia wykonano w następujący sposób: od średniego stężenia jonu z pierwszej godziny opadu odejmowano średnie stężenie jonu z drugiej godziny, następnie, od stężenia jonu z drugiej godziny opadu odejmowano jego stężenie z trzeciej godziny i tak dalej, aż do opadów, które trwały 10 godzin.

Bez względu na długość trwania opadu, z reguły, największa dynamika średnich różnic stężeń występowała pomiędzy pierwszą a drugą godziną opadu w przypadku pH, PO_4^{3-} , SEC, Ca^{2+} , K^+ i SO_4^{2-} (ryc. 6.10a).

W przypadku pozostałych jonów, w opadach trwających do 6 godzin obserwowano analogiczną relację. Jedynie największe różnice stężeń HCO_3^- i Cl^- były odmienne, ponieważ występowały poza początkiem opadu²². W opadach trwających powyżej 6 godzin zdecydowanie większe spadki lub niekiedy wzrosty stężeń jonów były czasami poza początkiem opadu (np. NO_2^- , Mg^{2+} , Na^+). Należy podkreślić fakt pojawiania się zwykle w 5. lub 6. godzinie opadu w przypadku wszystkich związków biogennych i makroelementów, ujemnej różnicy stężeń jonów, która świadczy, że następuje odwrócenie relacji; zamiast spadku stężeń w czasie kolejnych godzin opadu pojawia się ich dynamiczny wzrost (na ryc. 6.10a takie wartości w czasie trwania opadu zaznaczono większą sygnaturą). Jest to sygnał, że do obszaru badań dotarły zanieczyszczone opady z rejonów zurbanizowanych położonych wokół zlewni badawczej.

Analiza zmian ilorazu stężeń poszczególnych jonów w czasie trwania opadu (ryc. 6.10b) pozwala zauważyć wyraźnie impulsowo-epizodyczny²³ dopływ silnie zanieczyszczonych wód opadowych, co ilustrują wahania wskaźnika ilorazu wokół wartości 1. Jest to szczególnie widoczne w opadach trwających powyżej 5-6 godzin w przypadku NO_3^- , NO_2^- i PO_4^{3-} .

6.7.5. Dynamika zmian składu chemicznego pojedynczego opadu

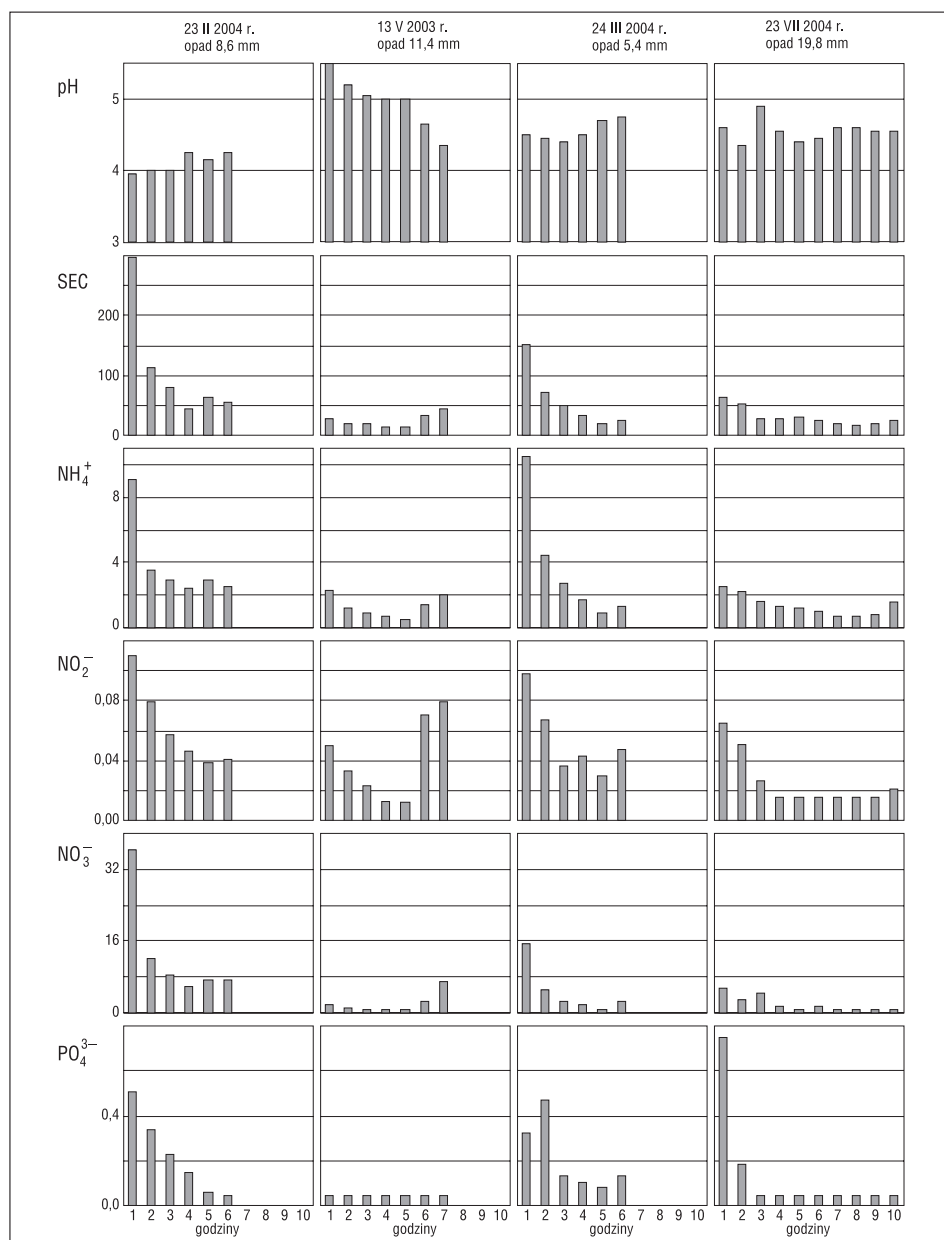
Przedstawione powyżej średnie zmiany wartości cech fizykochemicznych w kolejnych godzinach opadu mokrego nie odzwierciedlają bardzo skomplikowanych zależności między jonami w czasie trwania opadu. W poszczególnych przypadkach zmiany stężeń związków biogennych i pozostałych cech fizykochemicznych miały różny przebieg (ryc. 6.11) i można je generalnie zakwalifikować do dwóch typów:

- Typ prosty (oczekiwany) reprezentuje taki opad mokry, w którym występowanie najwyższej wartości odczynu (najmniejszej kwasowości)²⁴, przewodności oraz stężeń jonów zanotowano w pierwszej godzinie opadu. Zwykle, na początku opadu oczekujemy wyższych stężeń jonów, ponieważ zostają wymywane w większości

²² Ze względu na małą liczbę przypadków, w których oznaczono Cl^- i HCO_3^- należy ostrożnie interpretować otrzymane wyniki.

²³ Nazwa wynika z charakteru zmian, które można zaobserwować analizując pojedyncze przypadki. Zwykle na początku obserwowany był gwałtowny spadek stężeń jonów, po czym następował wzrost stężeń (impuls), który trwał różnie: od godziny do kilku, po czym znowu następowało obniżenie i kolejny wzrost stężeń jonu.

²⁴ W przypadku odczynu założenie, że na początku opad mokry będzie miał najwyższe pH, czyli będzie najmniej zakwaszony wynika z tego, że w atmosferze w obszarze badań w latach wcześniejszych dominowały pyły o charakterze alkalizującym (Żelazny 2000a,b).



Rycina 6.11. Przebieg zmian odczynu (pH), przewodności [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] i stężeń związków biogenych [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] w jednogodzinnych opadach mokrych

Figure 6.11. Change of pH, conductivity [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] and biogenic compounds [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] in hourly wet only precipitation

„lokalne” zanieczyszczenia (pyły, gazy, aerozole) z warstwy powietrza w procesie *washout*, co powoduje, iż ten typ wyraża oczekiwany przebieg zmian cech fizykochemicznych w czasie opadu.

- Typ złożony reprezentuje taki opad, w którym najwyższą wartość odczynu, przewodności oraz stężeń jonów stwierdzono poza pierwszą godziną opadu, w jednej z następnych faz opadu (od drugiej do dziesiątej godziny). Można założyć, że ten przebieg wskazuje na dopływ zanieczyszczeń z aglomeracji położonych wokół obszaru badań.

Wszystkie opady trwające, co najmniej dwie godziny, w których oznaczono stężenie jonu co najmniej dwukrotnie w czasie doby opadowej przypisano do jednego z dwóch typów. Następnie przeanalizowano procentowy udział danego typu.

Zmiany stężeń poszczególnych jonów w opadzie były najczęściej zgodne z typem prostym. Ten typ przebiegu jest szczególnie charakterystyczny dla trzech związków biogennych: NO_2^- (71% przypadków), PO_4^{3-} (70%) i NH_4^+ (66%). Najrzadziej spośród związków biogennych występuje w przypadku NO_3^- (54%). Wśród makroelementów najczęściej przebieg zgodny z typem prostym miał K^+ (67%). Pozostałe jony i cechy fizykochemiczne miały coraz mniejszy udział przebiegu zgodnego z typem prostym (odpowiednio: Ca^{2+} – 64%, Mg^{2+} – 62%, SEC – 58%, SO_4^{2-} – 57%, Na^+ – 51%). W przypadku: HCO_3^- , pH i Cl⁻ udział typu prostego był mniejszy niż 50% (odpowiednio: 42,9%, 44,7%, 45,8%).

W latach 1993-1997 wykonano podobne badania (Ciszewski, Żelazny 1995b, Żelazny 2000a,b). Wówczas odczyn wód opadowych miał najczęściej przebieg zgodny z typem prostym (58,1%), podczas, gdy w czasie obecnych badań już tylko w 44,7% przypadków. Spadek o kilkanaście procent udziału typu prostego, świadczy, że następuje ważna zmiana kształtowania przebiegu składu chemicznego opadu mokrego. Pośrednio można wnioskować o zmianie jakościowej zanieczyszczeń powietrza docierającego do Łazów. W powietrzu zaczynają dominować zanieczyszczenia o charakterze kwasotwórczym, dlatego najczęściej opad na początku jest najsilniej zakwaszony. Jest to prawdopodobnie skutek redukcji emisji zanieczyszczeń pyłowych.

Podobne wyniki, czyli najwyższą przewodność i stężenie jonów na początku opadu, uzyskali: K.P. Turzański (1991), D. Ciszewski, M. Żelazny (1995), W. Vautz i in. (1995), H. Burch i in. (1997), J. Chmura, B. Godzik 1996, J. Chmura (1998). Zwykle podwyższona przewodność i wyższe stężenie jonów w pierwszej części opadu tłumaczone jest efektem *washout* ze względu na wypłukiwanie w początkowej fazie opadu lokalnych pyłów, gazów i aerozoli. Badania geochemiczno-mineralogiczne pyłów wskazują na występowanie w nich substancji alkalizujących (Garścia, Zajac 1982, Garścia, Sadowska-Janusz 1986, Jabłońska i in. 1997, Rockein i in. 1996, Kozak i in. 1998, Zaręba 1991, Jabłońska 1999), które neutralizują kwaśne opady. W kolejnych godzinach trwania opadu efektowi *washout* przypisuje się zwykle mniejszą rolę, a coraz bardziej podkreśla się znaczenie procesu *rainout*, który dostarcza zanieczyszczenia wielkoobszarowe. W badaniach nad szybkością usuwania pyłu zawieszonego z powietrza A. Lisowski (1984) wykazał, iż w pobliżu elektrowni w Turowie, w ciągu trzech pierwszych godzin opadu nastąpiło usunięcie kilkudziesięciu procent pyłów z powietrza. W bliskiej odległości od Łazów

znajdują się elektrownie (Kraków-Lęg, Skawina, Połaniec i Jaworzno) oraz cementownia w Krakowie. W zależności od prędkości napływu mas powietrza i innych uwarunkowań meteorologicznych do obszaru badań, impulsowo-epizodyczna dostawa zanieczyszczeń uzyskuje prawdopodobnie swoją znaczącą dynamikę nie tylko w wyniku dominacji procesu *washout* na początku opadu ale prawdopodobnie, ze względu na niewielką odległość od znaczących emitorów zanieczyszczeń, część pyłów ponadlokalnych, które nie zostały usunięte przez opad mokry napływa do obszaru badań średnio w piątej, szóstej godzinie opadu i w ten sposób wzmacnia efekt *rainout*.

6.8. Podsumowanie

W czasie badań składu chemicznego opadów atmosferycznych wykazano następujące prawidłowości:

Średni skład chemiczny wód opadowych w Łazach położonych na Pogórzu Karpackim pośrodku znaczących emitorów zanieczyszczeń jest w największym stopniu formowany przez NH_4^+ i Ca^{2+} wśród kationów, a SO_4^{2-} i NO_3^- wśród anionów. Pozostałe związki biogenne miały niewielkie średnie stężenie i tylko nieznacznie modyfikowały zasadniczy skład chemiczny wody opadowej. Największą dynamikę stężeń miał wśród związków biennych PO_4^{3-} , a wśród wszystkich jonów K^+ .

Wody opadowe według klasyfikacji W. Jansena i in. (1988) miały średnie stężenie: nieznaczne (Na^+), lekko podwyższone (NH_4^+ , Cl^-) oraz podwyższone (NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-}).

Ze zmiennych meteorologicznych, jedynie wysokość sumy dobowej opadu była istotnie, ujemnie skorelowana ze wszystkimi cechami fizykochemicznymi wód opadowych (wyjątek pH). Należy podkreślić fakt wyłącznie dodatnich korelacji między związkami biennymi. Najsilniejszy związek pomiędzy jonami w wodach opadowych wystąpił w przypadku NH_4^+ i SO_4^{2-} .

Istotne korelacje, o różnym kierunku i sile związku, występujące między warunkami meteorologicznymi a cechami fizykochemicznymi oraz między poszczególnymi cechami fizykochemicznymi wód opadowych nie pozwalają jednoznacznie stwierdzić, którymi z nich, osobno lub razem, determinują formowanie składu chemicznego opadów. Użycie analizy czynnikowej pozwoliło wyodrębnić najważniejsze czynniki formujące skład chemiczny opadu: chemiczno-opadowy i sezonowy.

Najważniejszy czynnik – opadowy, wyjaśnił 45,4% zmian składu chemicznego i wyraża generalną prawidłowość: im mniejsza suma dobowa opadu tym wyższe stężenie jonów Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NH_4^+ i Mg^{2+} . Pozostałe zmienne meteorologiczne nieznacznie oddziaływały na stężenie jonów. Wymieniona prawidłowość jest jednocześnie rdzeniem genetycznym formowania składu chemicznego opadu. Magnez miał w opadach niskie stężenie, ale w kontekście wysokiego ujemnego ładunku czynnikowego, jest silniej genetycznie związany z trzema wymienionymi jonami niż NO_3^- . Świadczy to, że NO_3^- pod względem genetycznym jest bardziej niezależny od Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NH_4^+ i Mg^{2+} i ma inne źródło pochodzenia. Prawdopodobnie jest to efekt zanieczyszczeń komunikacyjnych. Potwierdzają to największe stężenia NO_3^- napływające do Łazów w opadach napływających kwadrantu SSE.

Czynnik drugi – sezonowy, objaśniający 19,9% zmienności, to temperatura powietrza, wyróżniająca się zdecydowanie najwyższym ujemnym ładunkiem czynnikowym.

W czynniku tym generalnie jest wyrażona prawidłowość dotycząca sezonowości termicznej, która kształtuje zmiany składu chemicznego opadów. Spośród cech fizykochemicznych wód opadowych z najwyższym dodatnim ładunkiem czynnikowym wyodrębniły się tylko jony Cl^- . Prawidłowość tę można opisać w następujący sposób: im opady wystąpią w niższej temperaturze tym będzie wyższe stężenie Cl^- . Prawdopodobnie jest to efekt lokalnej podwyższonej emisji zanieczyszczeń w ziemie pochodzącej z pobliskiej Bochni. Powszechnie stwierdza się wyższe stężenie jonów w ziemie, co jest konsekwencją zwiększonej, emisji gazów i jednocześnie gorszych warunków rozprzestrzenienia zanieczyszczeń. Ta kolejność zidentyfikowanych czynników jednoznacznie wykazuje większe znaczenie w formowaniu składu chemicznego opadów sumy dobowej opadu niż uwarunkowań związanych z szeroko pojętymi warunkami meteorologicznymi.

Rodzaj układu barycznego w istotny sposób wpływa na wartość odczynu (pH) i stężenie związków biogenych w wodach opadowych (NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-}), a spośród pozostałych cech fizykochemicznych istotna różnica wystąpiła jedynie w przypadku jonów K^+ .

Analiza odczynu, stężenia związków biogenych i makroelementów w opadach, w odniesieniu do kierunku napływu mas powietrza wykazała, że oczekiwana prawidłowość polegająca na wyższych stężeniach związków biogenych w opadach napływających z kierunku najbliższych i największych emitorów jest dobrze widoczna, choć różna w przypadku poszczególnych jonów. Każdy związek biogeny miał bowiem najwyższe stężenie z różnego kwadrantu horyzontu (wyjątek PO_4^{3-}). Oczekiwano silniej zanieczyszczonych opadów w odniesieniu do dwóch kwadrantów horyzontu: WNW (Bochnia, GOP, Kraków) i ESE (Zakłady Azotowe Tarnów). Uwzględnienie sytuacji synoptycznej cyklonalnej lub antycyklonalnej przy tych samych kierunkach napływu mas powietrza uwidocznili rolę znaczących emitorów zanieczyszczeń w formowaniu składu chemicznego opadów docierających do Łazów. Najwyższe stężenie NH_4^+ , NO_2^- było w opadach występujących w antycyklonalnych sytuacjach synoptycznych z kierunku Tarnowa, natomiast w przypadku NO_3^- z kierunku S_aSW_a , czyli bardziej na południe od oczekiwanego kwadrantu horyzontu W_aNW_a (Bochnia, GOP, Kraków), w którym są największe emisje zanieczyszczeń. Najwyższe stężenia PO_4^{3-} występowały w sytuacji synoptycznej cyklonalnej (B_cC_c), a w przypadku sytuacji kierunkowych z W_cNW_c . Stężenie makroelementów, z reguły były najwyższe w opadach występujących w antycyklonalnej sytuacji synoptycznej z kierunku S_aSW_a , za wyjątkiem Cl^- (S_cSW_c).

Pomimo znaczących emitorów zanieczyszczeń, z których zanieczyszczenia mogą dotrzeć do obszaru badań w czasie 24 godzin przy założeniu prędkości około $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ nie stwierdzono jednoznacznie oczekiwanego pogorszenia jakości wód opadowych przy napływie z kierunku tych emitorów. Uwidacznia to stopień skomplikowania procesów formowania składu chemicznego opadu atmosferycznego.

Średnia roczna depozycja jonów wyniosła około $81 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$, z czego związki biogenne stanowiły ponad 41% całkowitej depozycji. Wśród związków biogenych najwięcej zostało zdeponowane NO_3^- , prawie trzykrotnie mniej – NH_4^+ i w niewielkich ilościach – PO_4^{3-} i NO_2^- .

Depozycja roczna azotu mineralnego ($\text{N}_{\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-}$) wyniosła $12,134 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$, a wśród mineralnych form azotu w największej ilości w badanej zlewni zostało zde-

ponowanego azotu w postaci amonowej $N_{NH_4^+}$ (55%); azotanowej $N_{NO_3^-}$ (44,5%) i azotynowej $N_{NO_2^-}$ (0,5%). Te proporcje pomiędzy formami mineralnymi azotu potwierdzają napływ do zlewni Starej Rzeki zanieczyszczeń z aglomeracji miejsko-przemysłowych.

Procentowy udział depozycji mineralnych form związków biogennych z opadów całkowitych w odniesieniu do ich zużycia w nawozach w woj. małopolskim i intensywnie użytkowanym gospodarstwie towarowym wynoszący około 24,8%-7,7%, a w przypadku depozycji mineralnego azotu około 37,4%-12,1% i fosforu około 1,1%-0,3%, świadczy o znaczącej roli opadów w dostawie związków biogennych, a szczególnie azotu do zlewni Starej Rzeki. Stwierdzona depozycja azotu z opadu jest obecnie poniżej dolnej krytycznej granicy dopływu azotu. W przypadku siarki obciążenie zlewni Starej Rzeki jest zdecydowanie niższe, około połowy dolnej granicy krytycznej dopływu. Stwierdzona wielkość depozycji NH_4^+ i NO_3^- jest dwukrotnie wyższa niż notowana na północy Polski i jest podobna do depozycji notowanej w latach 90. XX wieku. W przypadku makroelementów, a szczególnie siarki stwierdzona depozycja jest wielokrotnie niższa niż w latach 80. i 90. XX wieku.

Przebieg depozycji w ciągu półroczy, pór roku i miesięcy był bardziej zróżnicowany, niż przebieg stężeń i wynikał z rozkładu opadu w ciągu roku, które formują skład chemiczny opadu. Opady występujące w układzie barycznym cyklonalnym, bez wyjątku przyniosły największą depozycję jonów do zlewni.

Znaczący udział opadu mokrego w całkowitej depozycji potwierdza jego rolę w dostawie związków biogennych i pozostałych jonów do zlewni. Mokra depozycja wynosiła w przypadku związków biogennych pobranych z sum dobowych: NO_3^- – 97,4%, NO_2^- – 93,4%, NH_4^+ – 89,5% i PO_4^{3-} – 56,0% całkowitej depozycji w zlewni. Nieco niższe wartości otrzymano w przypadku poboru wód w rytmie 14-dniowym. Wynika to z depozycji suchej, która może zawierać, poza opadem całkowitym (pył, gaz i aerozole), także przypadkowe zanieczyszczenia. Użycie trzech receptorów do poboru wód z sum dobowych całkowitych pozwala skutecznie w eliminować zanieczyszczenia próbek o charakterze przypadkowym, co potwierdza niewiele niższe stężenie mineralnych form azotu w próbach wody opadowej zebranej z opadu mokrego niż z opadu całkowitego.

Największy udział w formowaniu średnich, godzinnych faz składu chemicznego opadu wyrażonego w jednostkach równoważnikowych miały: wśród kationów NH_4^+ i Ca^{2+} , a wśród anionów SO_4^{2-} i NO_3^- . W sumach cząstkowych opadu mokrego największe zmiany stężeń wśród związków biogennych miały jony PO_4^{3-} , a wśród pozostałych jonów K^+ .

Zlewnia Starej Rzeki położona kilkadziesiąt kilometrów od znaczących emitorów, pomimo ograniczenia emisji zanieczyszczeń w ostatnich kilkunastu latach, znajduje się nadal w zasięgu ich oddziaływania. Potwierdzeniem tego jest charakterystyczny impulsowo-epizodyczny przebieg stężeń jonów występujący w czasie kolejnych godzin trwania opadu mokrego. Analiza różnic stężeń I-rzędu i ilorazów stężeń wykazała, że napływ silnie zanieczyszczonych opadów następuje do zlewni Starej Rzeki, średnio po kilku (5-6) godzinach trwania opadu.

Dopływ zanieczyszczeń do obszaru badań odzwierciedla prosty (oczekiwany) lub złożony przebieg stężeń. Podkreśla on skomplikowane współzależności cech fizykoche-

micznych w czasie trwania pojedynczego opadu; w tym samym czasie część jonów ma przebieg zgodny z typem prostym, a część – zgodny z typem złożonym.

Bez względu na czas trwania opadu, na początku opadu dobrze uwidacznia się proces *washout*. Godzinny przebieg stężeń jonów PO_4^{3-} i K^+ mających największe spadki stężeń pomiędzy pierwszą a drugą godziną opadu mokrego oraz znaczną przewagę występowania prostego typu przebiegu stężeń świadczy o ich lokalnym pochodzeniu. Stężenie jonów NO_3^- i NO_2^- dobrze odzwierciedla napływ silnie zanieczyszczonych wód opadowych o charakterze ponadlokalnym. W czasie opadów dłuższych, co najmniej 5-6 godzinnych, efekt *washout* prawdopodobnie wzmacnia efekt *rainout*. Wynika to z niewielkiej odległości punktu pomiarowego od znaczących emitorów zanieczyszczeń.